



A FŐVÁROSI
HULLADÉKHASZNOSÍTÓ MŰ
KEMENCÉJÉBEN KÉPZŐDÖTT SZILÁRD FÁZIS
GEOKÉMIAI VIZSGÁLATA



TDK Dolgozat

Berta Márton és Lenti Fruzsina

ELTE TTK Közöttani és Geokémiai Tanszék,
Litoszféra Fluidum Kutató Laboratórium

Témavezető: Szabó Csaba, Ph.D.

ELTE TTK Közöttani és Geokémiai Tanszék,
Litoszféra Fluidum Kutató Laboratórium

Konzulens: Völgyesi Péter, doktorandusz hallgató

ELTE TTK Közöttani és Geokémiai Tanszék,
Litoszféra Fluidum Kutató Laboratórium

Budapest, 2010

Tartalom

Tartalom.....	2
Bevezetés	4
A rendelkezésre álló irodalmi források áttekintése.....	5
Települési szilárd hulladék termikus hasznosítása.....	6
A Rákospalotai Hulladékhasznosító Mű általános ismertetése.....	6
Az RHM munkatársai által rendelkezésünkre bocsátott adatok.....	9
Mintavételezés.....	10
Az alkalmazott módszerek részletes ismertetése	13
Röntgen fluoreszcencia (XRF)	13
Röntgenpordiffrakció (XRD)	13
Binokuláris sztereomikroszkóp	13
Polarizációs mikroszkóp	14
Pásztázó elektronmikroszkóp (SEM - scanning electronmicroscope).....	14
Az anyagvizsgálati eredmények értékelése.....	16
Röntgenfluoreszcencia (XRF)	16
XRD.....	17
Salak vizsgálata.....	17
A lerakódás („mackó”) vizsgálata.....	19
Binokuláris sztereomikroszkóp	21
Salak vizsgálata	21
„Mackó” vizsgálata.....	22
Polarizációs mikroszkóp	23
Salak (S1) vizsgálata	23
„Mackó” minták (M1-M3) vizsgálata	25
Pásztázó elektronmikroszkóp	27

„Mackó”	27
Salak	39
Diskusszió	41
Összefoglalás.....	45
Köszönetnyilvánítás	46
Irodalomjegyzék.....	47

Bevezetés

A hulladék kezelésének világszerte elterjedt módja, hogy energiatartalmának egy részét égetőművekben nyerik vissza, amennyiben nem megoldható a hulladék újrahasznosítása. A hulladékégetők kemencéiben a hulladék éghető része a nagy hőmérsékleten (mintegy 1000°C), és légköri nyomáson elég, a fennmaradó rész többsége salakként elkülönül és vízhűtés után a salak bunkerbe jut. Azonban a hulladék el nem égett (nem éghető, vagy nem könnyen éghető) része - mintegy 1,5 %-a - pernye formájában továbbhalad a kemencében és nem a salak bunkerbe jut. A szilárd, vagy cseppfolyós halmazállapotban lebegő részek kisebb frakciója továbbhalad a pernyeleválasztó felé, míg a kiülepedésre és áthaladásra képtelen szemcsék egy része a kemence falára tapad. Ha túl sok ilyen lerakódás halmozódik fel, az akadályozza az üzemelést, ami az égetőmű kényszerleállításhoz, és tisztításához vezet. A rákospalotai Fővárosi Hulladékhasznosító Mű (RHM) nyelvezete szerint az égetést felügyelő technikus ilyenkor „fogott egy mackót”, így ebben az értelemben a „mackó” maga a lerakódó szilárd fázis. Ez a megdermedt, mechanikailag koherenssé szilárdult fázis, valamint a képződött salak a TDK dolgozatunk tárgya.

A mintákat egy üzemlátogatás során gyűjtöttük be, ugyanis éppen az egyik kemence leállásakor és tisztításakor jártunk ott 2009 tavaszán. Ebből következik, hogy a mintavétel nem tekinthető szorosabban véve reprezentatívnak, feltételezve a kemencén belüli anyagáram jellegéből következtethető inhomogenitásokat. Munkánk során feladatunknak tekintettük, hogy környezettudományi és geokémiai anyagvizsgálati módszereket alkalmazzunk egy mesterséges körülmények között képződő, és eddig még csak kevesek által vizsgált anyag – egy mesterséges kőzet - tanulmányozására. Ez a cél egyben akadályt is jelentett: a korlátozott mennyiségű irodalmi forrás csak néhány ponton jelentett segítséget vizsgálatainkhoz.

Az eredmények a továbbiakban felhasználhatók lesznek a hulladékégetők kemencéiben zajló folyamatok jobb megértéséhez, teljesebb leírásához és sikeresebb fejlesztéséhez.

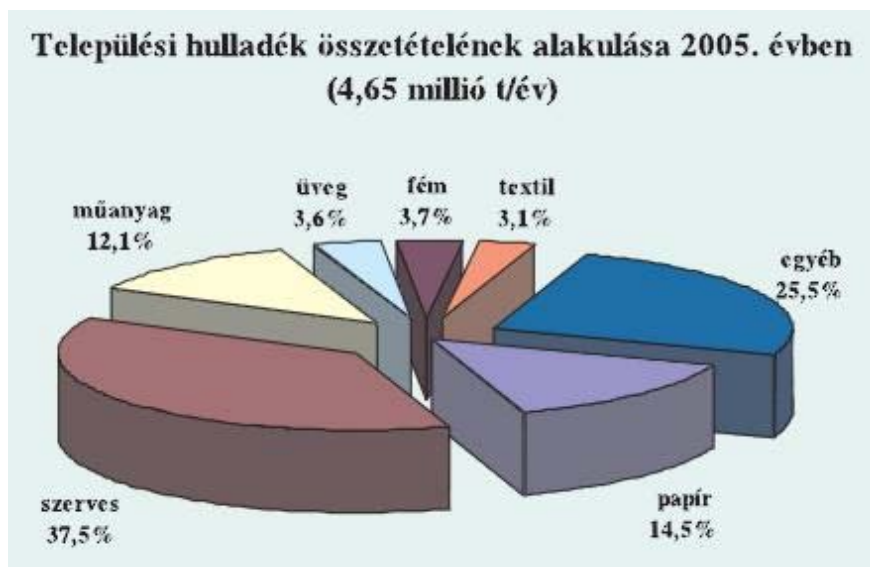
A rendelkezésre álló irodalmi források áttekintése

Az általunk vizsgált minták a települési szilárd hulladékok termikus hasznosítása során keletkező maradékanyagok. A települési szilárd hulladék az emberek mindennapi élete során keletkező olyan szilárd halmazállapotú tárgy illetve anyag, amelytől birtokosa/használója megválk, megválni szándékozik, vagy megválni köteles (2000/XLII. Hulladékgazdálkodási törvény). A hulladékkezelés lehetséges módjait a hulladékpiramison ábrázoljuk (1. ábra), amelyen felülről lefelé haladva az egyre kevésbé környezetbarát hulladékkezelés módjai láthatók. A hulladékképződés megelőzése, vagy minimalizálása a leghatékonyabb, egyben leginkább környezettudatos kezelési módszer. Amely hulladékot nem lehet többször felhasználni, azt célszerű anyagában újrahasznosítani, ehhez a hulladékot szelektíven kell gyűjteni. A következő szint a hulladék termikus hasznosítása, amely során a hulladék energiatartalmának egy részéből hőenergiát állítanak elő, és ezt lehet használni elektromos energia előállítására, és fűtésre. A legkevésbé energiatakarékos, és a környezetbarát módszer a hulladék lerakása.



1. ábra. Hulladékpiramis

A hulladék mennyisége és összetétele (2. ábra) függ az ember mindennapi életének színvonalától, fogyasztói szokásaitól és életmódjától. A háztartási hulladék lakásokban, valamint a pihenés céljára használt helyiségekben, lakóházakban, intézetekben keletkezik, emellett ide tartozik a közforgalmi területeken létrejövő ún. közterületi hulladék és a gazdasági vállalkozók nem veszélyes, nem termelési hulladéka is (Karvay, 2009).



2. ábra. Az RHM-ben kezelt települési hulladék összetétele 2005-ben (forrás: Karvay 2009)

Települési szilárd hulladék termikus hasznosítása

A hulladék termikus hasznosítására 3 féle módszer ismert Karvay (2009) szerint:

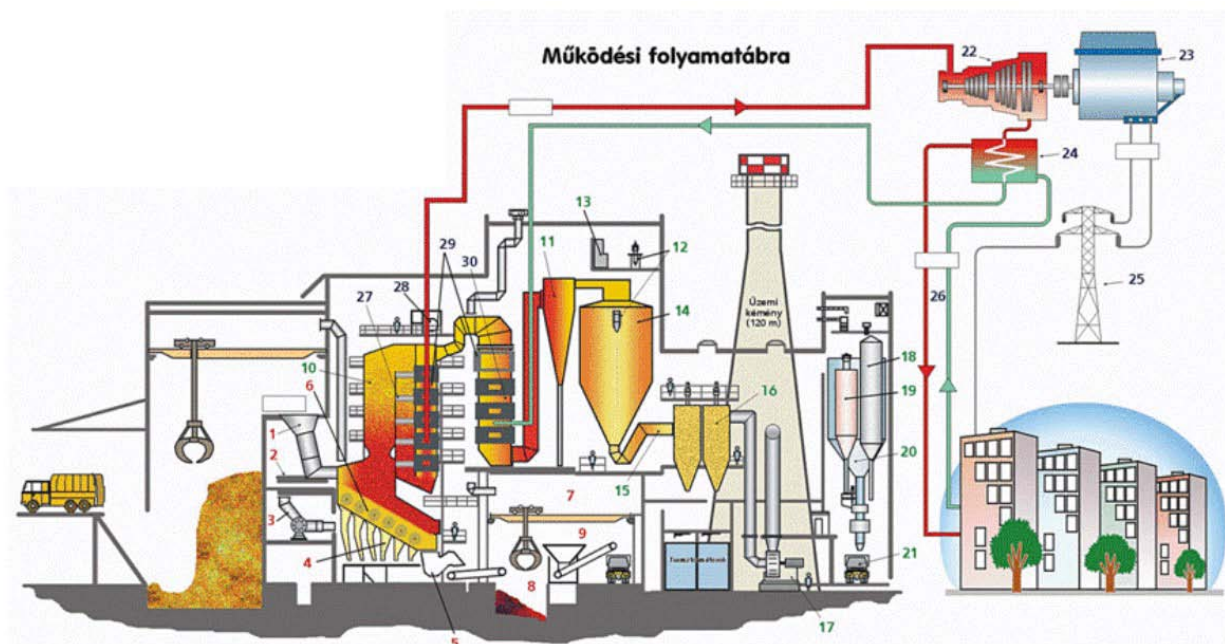
- 1) Hulladékégetés: a hulladék szervesanyag-tartalma a levegő oxigénjével reagál, így gázokká, vízgőzzé alakul, majd füstgázként távozik a rendszerből. Az éghetetlen szervesetlen anyagok salakká, illetve pernyévé alakulnak.
- 2) Pirolízis: kis hőmérsékleti tartományban (450-550 °C), oxigénmentes környezetben végbemenő hőbontás, amelynek célja az energetikailag vagy másodnyersanyagként felhasználható folyékony, gáznemű anyag (pirogáz) és szilárd termék előállítás.
- 3) Plazmaégetés: nagy hőmérsékleten (850-1700 °C), oxigén, vízgőz és levegő bevezetésével végbemenő hőbontás, ahol az égéshez szükséges energiát plazmaégő biztosítja. A plazmaív a salakfürdő és a plazmaégő között alakul ki egyenáramú feszültségforrás hatására.

A Rákospalotai Hulladékhasznosító Mű általános ismertetése

A Rákospalotai Hulladékhasznosító Mű (RHM) működésének ismerete (3. ábra) elengedhetetlen fontosságú az általunk vizsgált anyagok keletkezési körülményeinek pontos leírása céljából. Az RHM-ben 1,2 millió Budapesten és annak környékén élő ember kommunális hulladékát égetik

el. A fennmaradó fővárosi lakosság által előállított települési szilárd hulladék (TSZH) lerakókba, elsősorban Pusztazámorra kerül. Az égetőműben éjjel-nappal folyamatosan végzik a hulladék megsemmisítését, hogy megfeleljenek a főváros igényeinek. Budapesten már 1904 óta égetik a szemetet, ekkor még az energetika helyett a higiéniai okok voltak az elsődlegesek. Az uralkodó szélirány figyelembevételével Rákospalotán 1976-ban épült meg évi 350 000 tonna kapacitással az RHM elődje. Környezetvédelmi szempontból ekkor még igen kezdetleges eszközöket vonultattak fel, a szennyező anyagok kibocsátásának csökkentésére csupán elektrosztatikus pernyelelválasztót alkalmaztak. Az égetőmű jelenlegi formáját 2002-2005 közt nyerte el, így maximálisan évi 420 000 tonna hulladékot tudnak termikusan hasznosítani az időközben jelentősen megváltozott összetételű TSZH-ból (jelentősen nőtt a műanyagok aránya). Az RHM a felújítások óta kiterjedt, saját monitoring-rendszerrel (pl. meteorológiai állomás) rendelkezik (www.fkf.hu).

A beérkező hulladékszállító gépjárművek a hulladékbunkerbe öntik az általuk szállított települési szilárd hulladékot. A bunker 3 napi mennyiséget képes tárolni a hétvégi folyamatos és egyenletes üzemeltetés biztosításához. A benne található hulladékot 5 t teherbírású markolók juttatják a kemencékbe (3. ábra). A hulladékhalmaz rakodása során keveredik az anyag; a markoló kezelője az egyenletes fűtőérték érdekében törekszik az anyag bizonyos mértékű „homogenizálására”. A kemence bemeneti nyílásának átmérőjénél (kb. két méter) nagyobb átmérőjű hulladékokat (pl. hűtőszekrény, mosogatógép) itt kiemelik, és külön kezelik, így csak az ennél kisebb darabok jutnak az égetőtérbe (3. ábra). Innen egy 30 fokos lejtésű rostélyhengeren levegő befújása közben csúsztatják le a hulladékot a kemencébe (3. ábra).



3. ábra. A Fővárosi Hulladékhasznosító Mű vázlatos működése (www.fkf.hu alapján módosítva). 1: Hulladékadagoló tölcser; 2: Hulladékadagoló asztal; 3: Primerlevegő ventilátor; 4: Levegőztető kamrák; 5: Salakkitoló berendezés; 6: Hengerrostélyok; 7: Salakkezelő csarnok; 8: Salakbunker; 9: Vaselválasztó; 10: Karbamid befecskendezés; 11: Ciklonok; 12: Mésztej porlasztó berendezés; 13: Hidraulikus egység; 14: Abszorber; 15: Aktív koks befűtés; 16: Zsákos szűrő; 17: Szívó ventilátor; 18: Cementsiló; 19: Karbamid siló; 20: Pernye és maradékanyag siló; 21: Szállítójármű; 22: Turbina; 23: Generátor; 24: Fűtési hőcserélő; 25: Villamos távvezeték; 26: Távfűtő rendszer; 27: Elgőzöltetőtők; 28: Kazándob; 29: Túlhevítő; 30: Tápvízelőmelegítő.

A kazán tűzterének megfelelő kialakításával biztosítható, hogy átlagos, vagy annál nagyobb hulladék fűtőérték mellett a füstgáz hőmérséklete legkevesebb 2 másodpercig 850°C - fölött (általában $1000\text{--}1100^{\circ}\text{C}$ -on) tartható legyen. Kisebb fűtőérték esetén, hogy biztosan tökéletes legyen az égés, földgáz befűvésével emelik a hőmérsékletet. Mindez a dioxinok és furánok keletkezésének megakadályozására szolgál, egyben fontos paraméter a lerakódó szemcsék egyes tulajdonságainak (pl. olvadáspont) meghatározásakor. Az égéstérben 11%-os O_2 -koncentráció jellemző. Egy adag hulladék kb. fél óra alatt ég el, a salak az utolsó rostélyhenger után vízfürdőbe hullva lehűl és granulálódik, ezután egy elektromágnes szeparálja belőle a vasat. A pernye a füstgázzal tovább áramlik a kazánban és a füstgáztisztító rendszer segítségével

leválasztásra kerül. A kemence falán a nagy hőmérséklet hatására megfolyó salak a salakbunkerbe jut (Sőregi Ildikó mérnök szíves szóbeli közlése (2010) alapján).

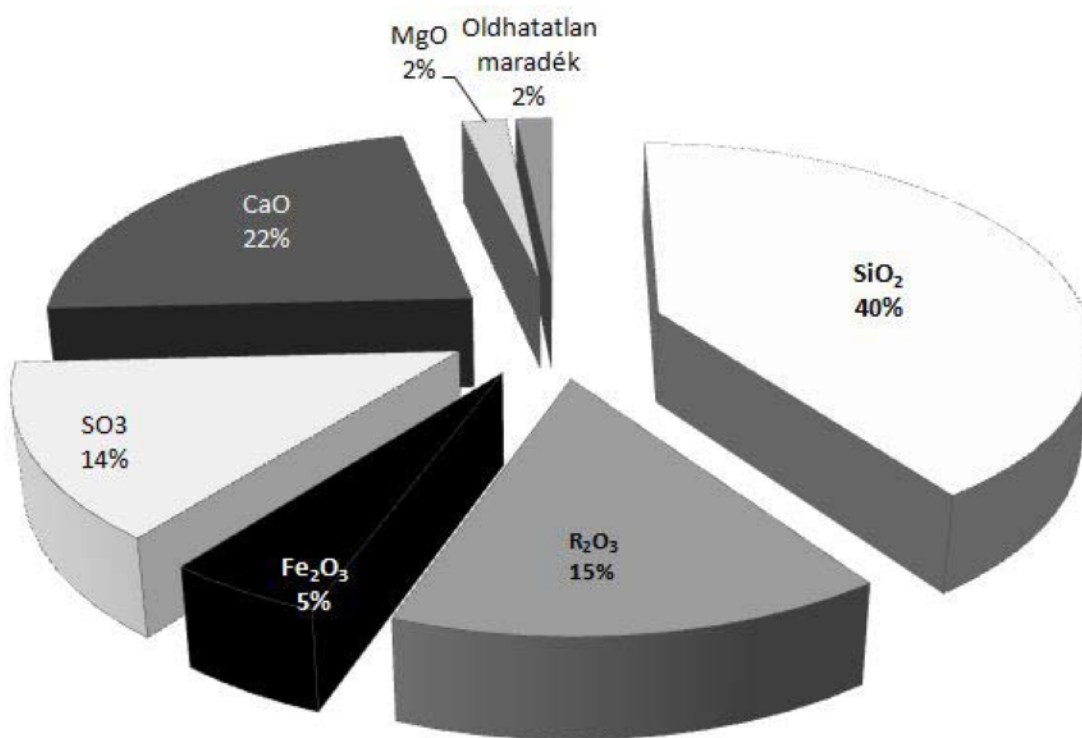
A megszilárdulás a leálláskor bekövetkező hőmérséklet-csökkenés során, mintegy 6 óra alatt történik. A salak nem minősül veszélyes hulladéknak, így egyszerűen lerakható kommunális lerakókba (2000/XLII. Hulladékgazdálkodási törvény). Az egyetlen lényeges veszélyeshulladék-képződési pont a füstgáz pernyeleválasztója, hiszen a leválasztott pernye felszínére nehézfémek adszorbeálódhattak. A szilárd pernye az eredeti tömegnek kb. 1,5 %-át teszi ki, így a nagyobb méretű pernyerétegek, tömbök lerakódása hetekben, hónapokban mérhető folyamat, hiszen a rétegek egymásra rakódása függ a hulladék összetételétől (Sőregi Ildikó mérnök szíves szóbeli közlése (2010) alapján).

Az égéstérből kijutó füstgázt a hatályos jogszabályoknak megfelelően kell kezelni, hogy minden paraméterében a kibocsátási határértékek alatt maradjon. A NO_x mennyiségének csökkentésére karbamidot juttatnak a gázáramba és mésztejjel kezelik a keletkező sósav-gáz, továbbá az SO_x eltávolítása végett. Ezen kívül lignit kokszot használnak adszorbensként a további szennyezők megkötésére, illetve a zsákos szűrőket a maradék pernye eltávolítására (www.fkf.hu).

A hulladék égetése során keletkező, 400 °C-ra felhevített gőzt a turbinákra vezetik, így villamos áram állítható elő (24 MW névleges teljesítménnyel), a hőt pedig távhőként értékesítik a káposztásmegyeri lakótelep mintegy 25 ezer lakása számára (Khell, 2010).

Az RHM munkatársai által rendelkezésünkre bocsátott adatok

A Hulladékhasznosító Mű környezetvédelmi mérnökével történt egyeztetés során a hulladékégetés - tehát az általunk vizsgált anyag keletkezési körülményeinek leírása - mellett az általuk elvégzett kémiai összetétel vizsgálat eredményeit is megkaptuk (4. ábra), amelyeket érvényesnek tekintünk az általunk vett mintákra is.



4. ábra. 2005 július 21-én az RHM Víz-vegyi üzem munkatársai által a „mackón” végzett oxidos összetétel-meghatározás eredményei százalékban. (*Az R_2O_3 az összes további háromértékű oxidot – pl. alumíniumot - jelöli.)

Mintavételezés

A mintavételezés 2009 április 30.-án délelőtt történt. Az RHM hármasszámú kemencéjét tisztították meg a ráakódott „mackó”-tól, és a levésett törmelékből lehetőségünk volt mintát venni. A mintázást tehát véletlenszerűnek tekinthetjük, a begyűjtött mintadarabok a kemence falának bármely részéről származhattak. A diákköri dolgozathoz szükséges vizsgálatok elvégzése során a helyszínen kizárólag makroszkópos megfigyelést végeztünk, minden további adatot az egyetemi (ELTE TTK Litoszféra Fluidum Kutató Laboratórium; Ásványtani Tanszék; Atomfizikai Tanszék; Közettani, és Geokémiai Tanszék) laboratóriumi berendezések segítségével nyertünk.

A salakmintákat a mackóval való összehasonlítás céljából egy korábbi mintavételezés anyagából kértük el.

A mintavételezés során begyűjtött minták makroszkópos képét, és számozását az alábbi, 5-12. ábrákon mutatjuk be. A minták felületét a csiszolatkészítéshez használt epoxy műgyanta miatt látjuk csillogónak.



5. ábra. A lerakódásból származó M1 minta makroszkópos képe.



6. ábra. A lerakódásból származó M2 minta makroszkópos képe.



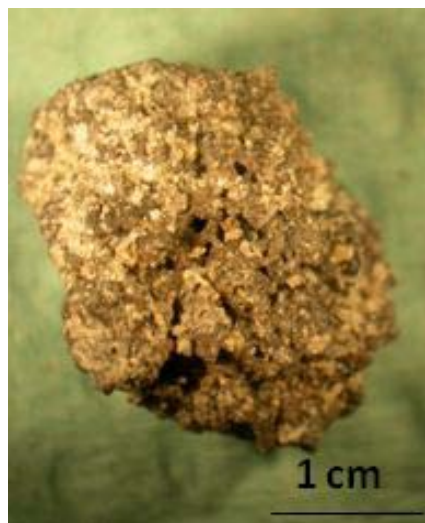
7. ábra. A lerakódásból származó M3 minta makroszkópos képe.



8. ábra. Az M3 minta vágott oldala.



9. ábra. A salakból származó S1 minta makroszkópos képe.



10. ábra. A salakból származó S2 minta makroszkópos képe.



11. ábra. A lerakódásból származó M4 minta



12. ábra. Az M4 minta vágott oldala

A további vizsgálatoknál ezeket a kódokat (S: salak, M: „mackó”) fogjuk alkalmazni a minták azonosítására.

Az alkalmazott módszerek részletes ismertetése

Röntgen fluoreszcencia (XRF)

A mintagyűjtést követően elsőként XRF (röntgen fluoreszcencia) módszerrel tanulmányoztuk a jórészt ismeretlen összetételű anyagot, hogy meghatározzuk benne a 20-nál nagyobb rendszámú elemek jelenlétét. Ezek mérése azért elsődleges fontosságú, mert a hulladékégetés során az RHM-be kerülő nehézfém tartalmú hulladékokból felszabaduló, sok esetben toxikus nehézfémek (pl. Pb, Hg, Cd, Ni, Cr) és As a nagy fajlagos területű pernyére adszorbeálódnak, így jelenlétük várhatóan kimutatható lesz XRF segítségével.

A mintákon összesen 10 darab, egyenként 3 órás röntgenfluoreszcens spektrometriás vizsgálatot végeztünk. A mintákat nem homogenizáltuk, és nem készültek belőlük egységnyi méretű és tömegű reprezentatív egységek, így a mérés célja kizárólag a salakban jellemzően előforduló elemek kvalitatív (minőségi) meghatározása volt. A vizsgálat során mértük a minták különböző oldalait, felületeit, valamint a minta nélküli háttérét is. A háttér mérése során a műszer szerkezeti elemeire (detektor, mintatartó, stb.) jellemző, illetve mérőműszer közvetlen környezetében lévő anyagok (pl. árnyékolásból származó ólom- és Li β vonalak) zavaró vonalait detektáltuk. Ezeken kívül a spektrumon láthatók voltak a műszer szerkezeti elemeiből származó vonalak (Fe, Cu, Zn, Ba) is. A gerjesztőforrás (^{241}Am) és Compton-tartománya, valamint az elektronikus háttér csúcsa a mérések során túlsordult, ezért torzultan láthatók a spektrumon, ez azonban nem befolyásolja a mérés többi részét. A méréseket az ELTE TTK Atomfizikai Tanszékén végeztük.

Röntgenpordiffrakció (XRD)

Röntgenpordiffrakció méréseket az ELTE TTK Ásványtani Tanszékén végeztünk összesen 3 mintán. A mérés célja a kristályos fázisok azonosítása volt. Az XRD vizsgálatok során egy Cu katód segítségével besugárzott mintegy 1 cm^3 porított minta körül került meghatározásra a szórt sugárzás intenzitáseloszlása a szóródás szögének függvényében. Az így kapott diffraktogramokon megjelenő csúcsok azonosítását az EVA nevű szoftverrel végeztük el.

Binokuláris sztereomikroszkóp

A minták vizsgálatának következő lépése a binokuláris sztereomikroszkópos vizsgálat. A módszer előnye, hogy a mintából érkező fény két objektíven, és két okuláron át jut a megfigyelő

szemébe, így pontosan látható az egyes alkotó fázisok térbeli elrendezése. További előny, hogy a nagyítás is fokozatmentesen változtatható. A megfigyelésekhez az ELTE-TTK Litoszféra Fluidum Kutató Laboratórium Nikon SMZ 1000 típusú műszerét használtuk és a hozzá csatlakoztatott Nikon Coolpix 4500 típusú digitális fényképezőgéppel készítettük a képeket. Ezzel az eszközzel pontosan megfigyelhető a minták felszíni morfológiája, és az egyes szemcsék és fázisok egymáshoz való viszonya, valamint a kialakult üregek alakja, és mérete is.

Polarizációs mikroszkóp

Ezt a mikroszkópos módszert arra használtuk, hogy elkülönítsük a mintákban található szilárd fázisokat az optikai bélyegeik alapján. A megfigyeléseket egy NIKON DS-Fi1 digitális kamerával felszerelt NIKON Eclipse LV100 POL típusú közettani polarizációs mikroszkóppal végeztük (ELTE TTK, Litoszféra Fluidum Kutató Laboratórium). A polarizációs mikroszkópos vizsgálat lehetővé tette az egyes, jól látható fázisok és a mintát felépítő elegyrészek (szemcsék, fázisok) elkülönítését. A vizsgálatához a megfelelő méretre vágás után kétkomponensű epoxy gyantába beágyazott, és 0,8 bar-os vákuum alatt telített mintegy 100-150 μm vastag, mindkét oldalán polírozott vékonycsiszolatok készültek. Ezeket a szöveti kép tanulmányozása végett polarizációs mikroszkóppal vizsgáltuk, hogy meghatározzuk a minták szöveti, mikroszerkezeti jellegét, az egyes szemcsék, fázisok méretét, és azok egymáshoz viszonyított helyzetét.

Pásztázó elektronmikroszkóp (SEM - scanning electronmicroscope)

A polarizációs mikroszkóppal vizsgált csiszolatokban levő egyes fázisok kémiai összetételének meghatározásához, szövetének, szerkezetének alaposabb vizsgálatához pásztázó elektronmikroszkópos elemzést végeztünk. A vizsgálatához a vékonycsiszolatokat használtuk. A mérések az ELTE Közettani és Geokémiai Tanszékén történtek egy EDAX PV 9800 energiadisperzív röntgen spektrométerrel felszerelt AMRAY 1830 I/T6 típusú berendezéssel. A mérés során 20 kV-os gyorsítófeszültséget használtunk, a primer elektronáram erőssége 1-2 nA közötti volt. A megfelelő vezető felület biztosítása érdekében a mérés előtt vákuumgőzölővel 20 nm vastagságú szénréteg került a preparátumok felületére. A mikroszkóp az egyes elemzési pontokról az energiadisperzív röntgen-spektrométer (EDS) segítségével röntgen spektrumokat tud felvenni. Ez a spektrum segítséget nyújtott a salak és pernye minták kémiai összetételének meghatározásában és a különféle fázisok azonosításában. Az SEM-mel módszerrel kétféle kép nyerhető: 1) szekunder elektronkép, amely a vizsgált minta felületéről ad információt, és 2)

visszaszórt elektronkép, amely az átlagos rendszám függvényében ad világosabb (átlagos nagy rendszámú) és sötétebb (átlagos kis rendszámú) árnyalatú képet. Ezek segítségével meghatározható az egyes pontok elemösszetételéhez szükséges mérési pontok kijelölése is. Ilyen méréskor a különböző elemek az elektronnyaláb hatására karakterisztikus röntgensugárzást bocsátanak ki, amelynek energiája jellemző a kibocsátó elemre. Ezt mérjük az EDS detektorral.

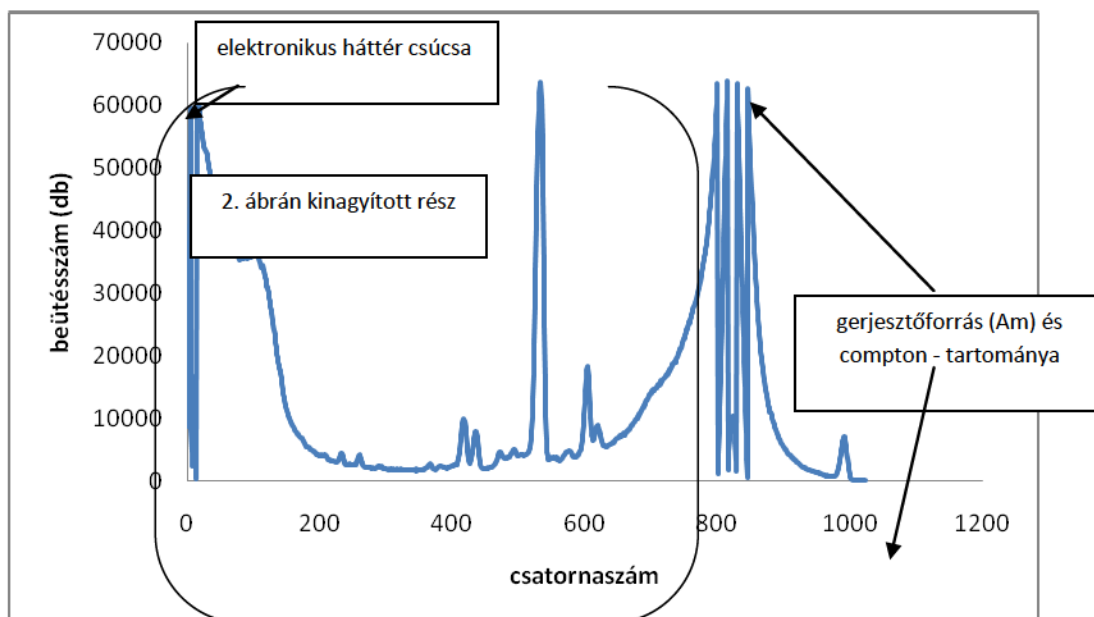
A mikroszkópos vizsgálatokat követően a csiszolatok egy részéről pásztázó elektronmikroszkóp segítségével gyűjtöttünk további adatokat és készítettünk további képeket. Elsősorban azért volt szükség a vizsgálatok ilyen eszközökkel történő folytatására, mert a mikroszkópos vizsgálatok során nem tudtuk meghatározni a nem kristályos fázis(ok), vagyis a közetüveg; illetve a salakból származó minta üregeiben található, tűs kiválású kristályok pontos összetételét.

Az anyagvizsgálati eredmények értékelése

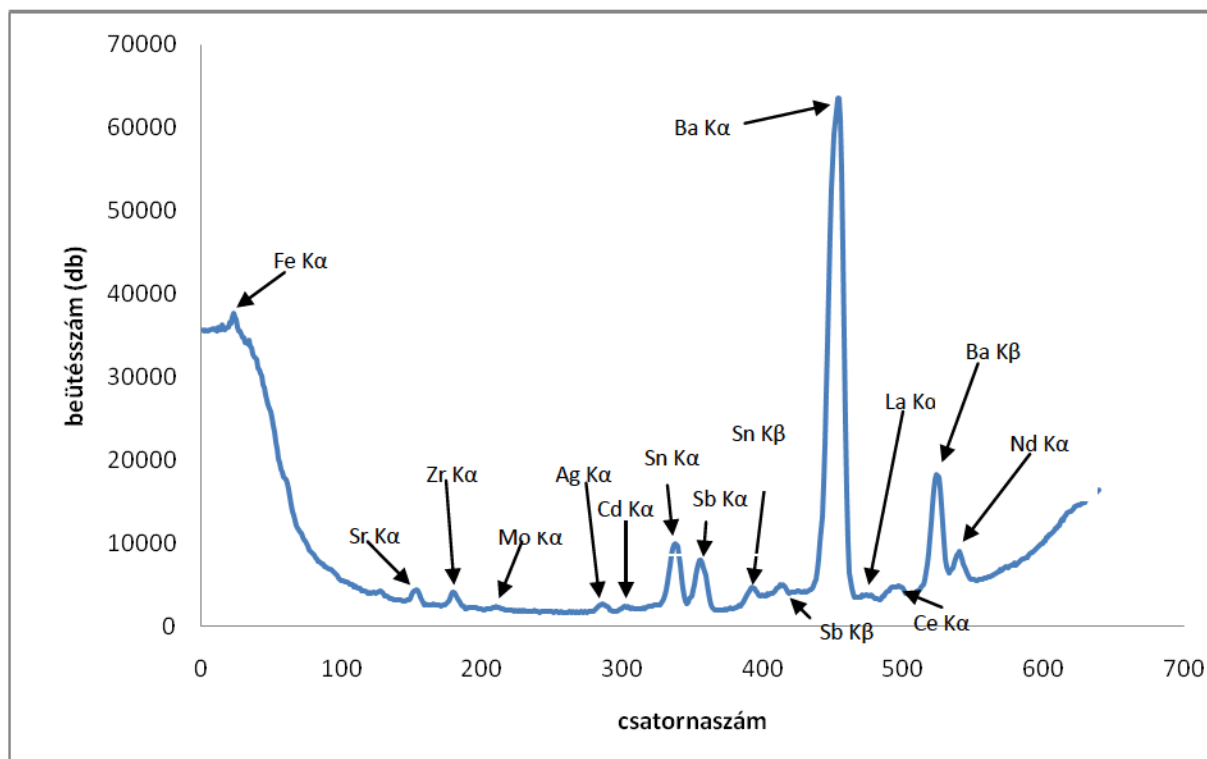
Röntgenfluoreszcencia (XRF)

Az XRF méréseket elsőként végeztük el a gyűjtött mintákon, hogy megállapítsuk, melyek azok (a módszer által kimutatható) elemek, amelyek jelenlétére számítanunk kell a további vizsgálatok során. A műszerrel elsősorban a „mackó” mintákat vizsgáltuk, a salak mérése azt a célt szolgálta, hogy legyen összehasonlítási alapunk az egyes összetételek értékelésekor. Az elvégzett mérések spektrumai jellemző képet mutattak (13. ábra). A különböző mérések során az észlelt elemek zöme megegyezett, csak egy-egy eltérés volt tapasztalható. Az a tény, hogy gyakorlatilag azonos spektrumokat kaptunk, nagyban növeli a mérés eredményeinek megbízhatóságát, hiszen így valószínűsíthető, hogy a minták közel homogének a vizsgált elemekre nézve.

A néhány kivételtől eltekintve minden spektrumban előfordult a Sr, Zr, Ba, Ce, Nd, Fe, La, Cd és Pb. Ezen elemek minden esetben határozottan láthatók: a vastól és kadmiumtól eltekintve mindkét vonal azonosítható minden elemre (és $K\beta$ – ólom esetén $L\alpha$ és $L\beta$). Egy-egy spektrumon feltűntek még a Co, Mo, Nb és Y csúcsai (14. ábra).



13. ábra. Az M1 mintáról készült jellegzetes XRF-spektrum. A kinagyított részt ld. a 13. ábrán.

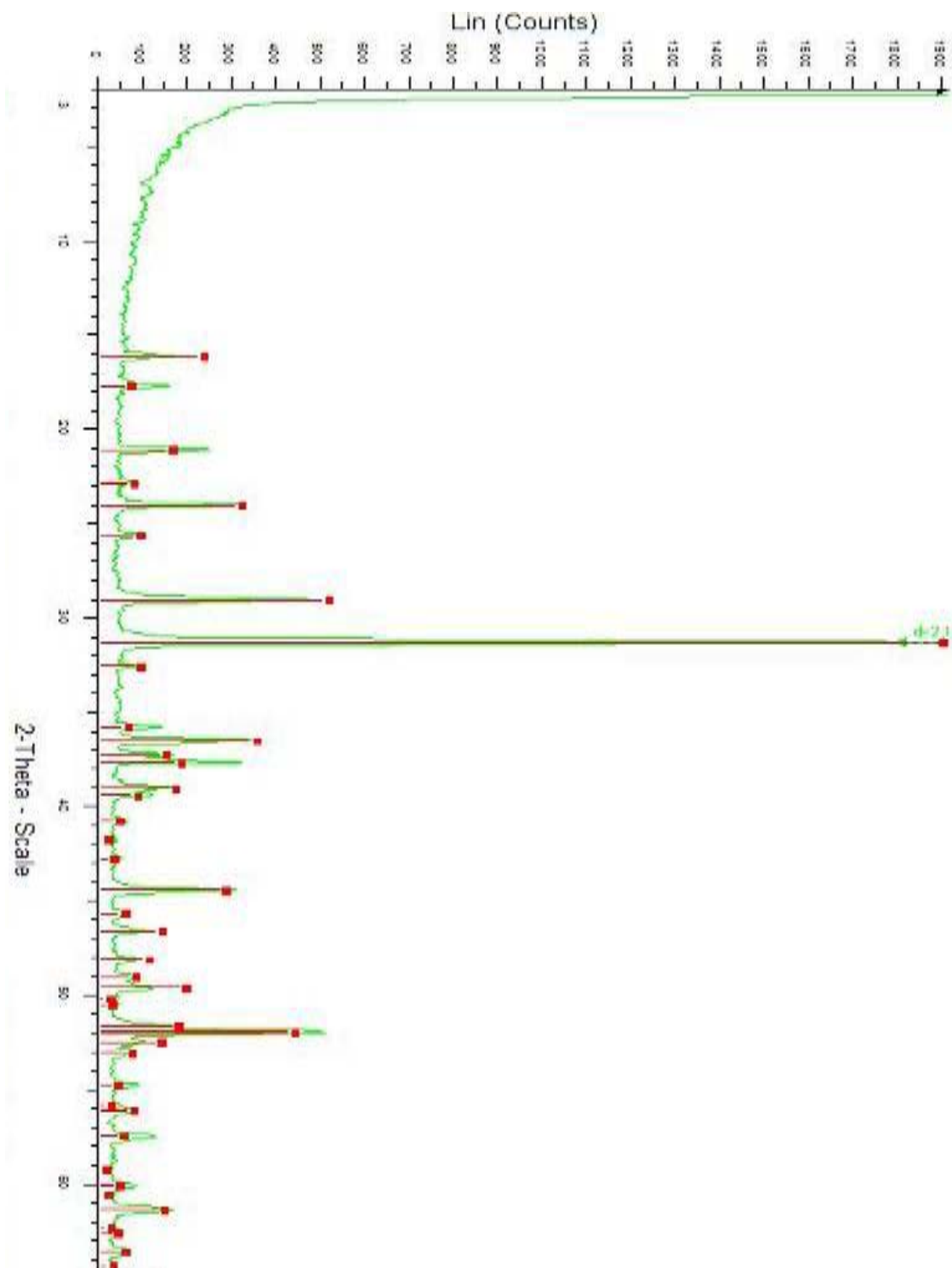


14. ábra. A 12. ábrán látható spektrum jellegzetes részlete, az egyes elemek vonalaihoz tartozó csúcsokkal.

XRD

Salak vizsgálata

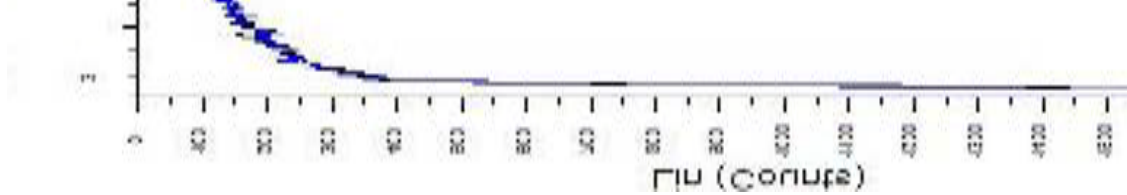
A korábban ismertetett módszerrel végeztünk röntgenpordiffrakció vizsgálatot az S1 mintán, hogy megállapíthassuk annak ásványos összetevőit. A kapott diffraktogramokból az EVA szoftver segítségével a 15. ábrán látható eredményeket kaptuk. A salak mintában egyértelműen kimutatható volt az ákermanit ($\text{Ca}_2\text{Mg}[\text{Si}_2\text{O}_7]$) nagyarányú jelenléte, amely természetes körülmények között dolomitos kőzetek metamorfózisakor diopszidból keletkezhet (Koch-Sztrókay, 1967). Emellett az alapvonal emelkedése jelzi, hogy az amorf fázis (üveg) részaránya is jelentős volt a mintában. Más ásványt érdemi mennyiségben (az eljárás kimutatási határa mintegy 3%) ezzel a módszerrel nem azonosítottunk. Mindezek alapján jó közelítéssel kijelenthető, hogy a kristályos fázis nagy részét az ákermanit alkotja. Ez az ásvány a melilit-sor ($(\text{Ca},\text{Na},\text{K})_2(\text{Al},\text{Mg},\text{Fe}^{2+},\text{Fe}^{3+})[\text{Si},\text{Al}]_2\text{O}_7$) egyik tagja, amelynek másik tagja a gehlenit ($\text{Ca}_2\text{Al}(\text{AlSi})\text{O}_7$). A melilit-sor jelen levő tagjainak további vizsgálatát a pásztázó elektronmikroszkópos mérések keretében folytattuk tovább.



15. ábra. A salak XRD diffraktogramja (szürke görbe) az âkermanit csúcsokkal való jó egybeesést mutatja (fekete vonalak).

A lerakódás („mackó”) vizsgálata

Az XRD módszerrel a salakon kívül (porítás után) két „mackó” minta (M1 és M2) egy-egy darabját tanulmányoztuk, itt is abból a célból, hogy azonosítsuk az alkotó kristályos fázisokat. Az eredmények (16. ábra) alapján látható, hogy a két minta (M1 és M2) eredményei egymással gyakorlatilag teljesen átfednek, így a minták közel azonos ásványos összetételűek. Ebből arra következtethetünk, hogy a mintavétel (melynek során két, véletlenszerű helyről származó darabot hoztunk el) a kristályos anyagra nézve homogén anyagból történt, így vizsgálataink eredményei jó közelítéssel jellemzik majd az egész, kemence falára rakódó réteget. A mintában elfogadható biztonsággal azonosítottuk a kvarcot, a gipszet és a diopszidot. A gipsz ($\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$) természetes körülmények között szulfidásványok oxidálódásakor másodlagosan képződik Ca jelenlétében. A diopszid ($\text{CaMg}[\text{Si}_2\text{O}_6]$) Ca-ban gazdag üledékes kőzetekből termális hatásra keletkező metamorf kőzetek jellemző ásványa, emellett a kontaktpneumatolitos szkarnkőzetek jellemző ásványa (Koch-Sztókay, 1967).



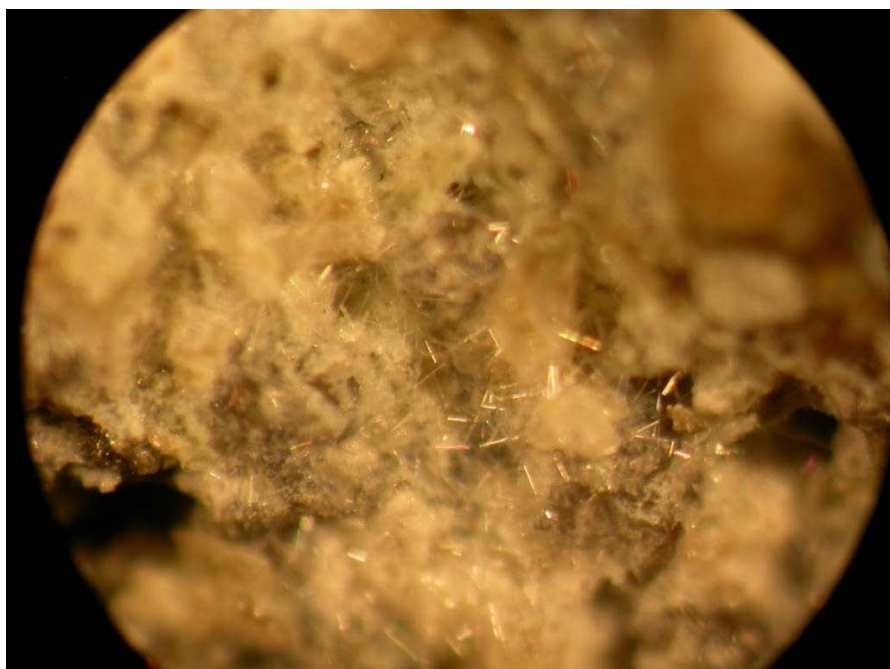
16. ábra. A “mackó”-ból származó két minta diffraktogramjai (fekete görbék), valamint a kvarc, a gipsz és a diopszid vonalai.

Binokuláris sztereomikroszkóp

Salak vizsgálata

A salak minta szürke színű, mechanikailag ellenálló, szilárd fázist alkot. A salak minták színe és szerkezete mind makroszkóposan, mind binokuláris mikroszkóppal vizsgálva megegyezik. A salak fő tömegét alkotó, sötét színű mátrixban nagy mennyiségű fehér szemcse látható. A salakdarabok szerkezetére jellemző az RHM működésének bemutatása során leírt, hirtelen, vízzel történő hűtés hatására kialakuló granulált szerkezet. Az alkotó ásvány szemcsék közt – hasonlóan a „mackó” szövetéhez - részleges összeolvadás, összetapadás figyelhető meg. Ezeket a szemcséközi kapcsolódási pontokat a közetüveg-mátrix is erősíti.

A porózus szerkezetű salakok (S1 és S2) kicsi, de jól látható üregei legtöbbjében tús kiválású ásvány fázist találtunk (17. ábra), amely a morfológiai megfigyelések szerint nem a hulladékból keletkezett, hanem utólag kristályosodott ki, ilyen módon jól elkülöníthető a többi fázistól. Az fázis további tanulmányozására a polarizációs mikroszkóp, illetve a pásztázó elektronmikroszkóp segítségével került sor.



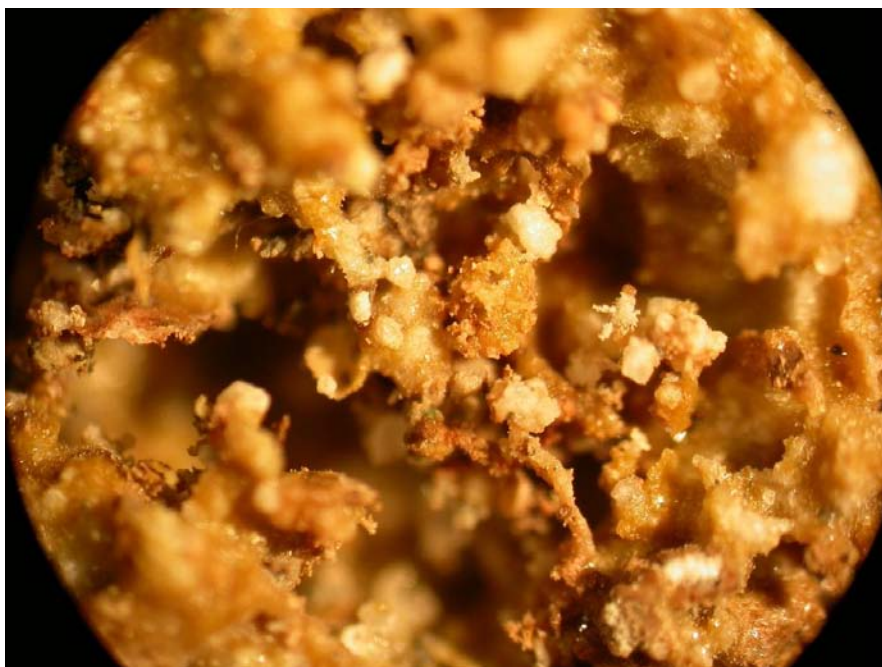
17. ábra. Az S1salakban található tús kiválású fázisok képe sztereomikroszkópban, 50x nagyításban.

„Mackó” vizsgálata

A kemence falán képződött lerakódásokat a makroszkópos megfigyelés során még egynemű sárgásbarna, illetve szürkés darabokként azonosítottuk, azonban a sztereomikroszkóp alatt ezek a részek különféle színű szemcsékként és barnás kőzetüvegként jelentek meg. Az üveg fázis bizonyos esetekben (pl. M3 minta egyes részei, 7., 8. ábra) összefüggő felületet alkotott a minta felszínén.

A „mackó” vizsgálata során már első benyomásként is jól láthattuk (18. ábra), hogy – hasonlóan a salakhoz (17. ábra) - az egyes szemcsék megolvadtak, egymáshoz tapadtak és így alakult ki az a szilárd, mechanikailag koherens, közetszerű anyag, amelyet munkánk során vizsgáltunk. A képeken – a salakkal szemben - sok és nagyméretű, szabálytalan alakú üreget azonosíthattunk, amelyek általában szabad szemmel is láthatóak voltak (5. ábra).

Itt nem találtunk az ismeretlen, feltehetőleg helyben keletkező, tús ásványból, azonban tisztán kivehető volt a részben olvadt fázisú, összetapadó lebegő részek gyors megszilárdulásának nyomai (berepedezett, megdermedt hárták, gömbösen szilárdult cseppek, stb). A részletesebb megfigyelés során kevés szürke, fémes fényű, illetve fehér, matt felületű szemcsét is találtunk.

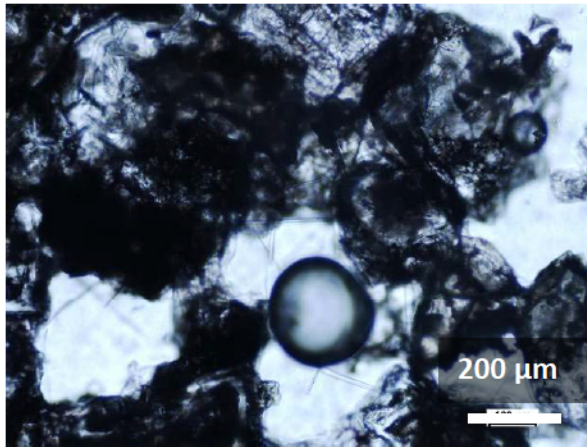


18. ábra. Az M2 minta részben összeolvadt mikroszerkezetét jellemző kép sztereomikroszkópban, 50x nagyításban. Jól láthatók az egyes szemcsék és az azokat összetartó, üvegesen megdermedt anyag.

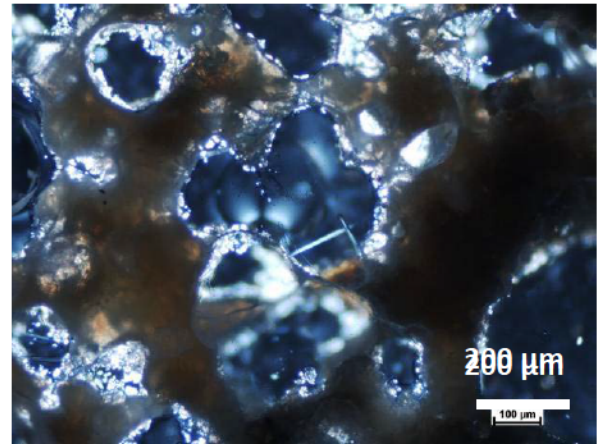
Polarizációs mikroszkóp

Salak (S1) vizsgálata

A hulladékégetésből visszamaradt és vízzel lehűtött salak áteső fényben, vékonycsiszolatok segítségével történő vizsgálata során egyértelművé vált, hogy a korábbi észlelések (16. ábra) alapján valószínűsített szöveti jelleg (összenőtt, üveg által összekötött szemcsék) valóban meghatározó a mintában. Az egyes ásványszemcsék között jelentős mennyiségű pórus (19. és 20. ábra), illetve különböző színű közetüveg található. A „salak” mikroszkóp alatt történő megfigyelése során újra láthattuk a tús kiválású kristályokat (v.ö. 17. ábra), amelyek szerencsére megőrződtek a csiszolatkészítés során is, hiszen a ragasztó kitöltötte a közöttük lévő pórusokat.



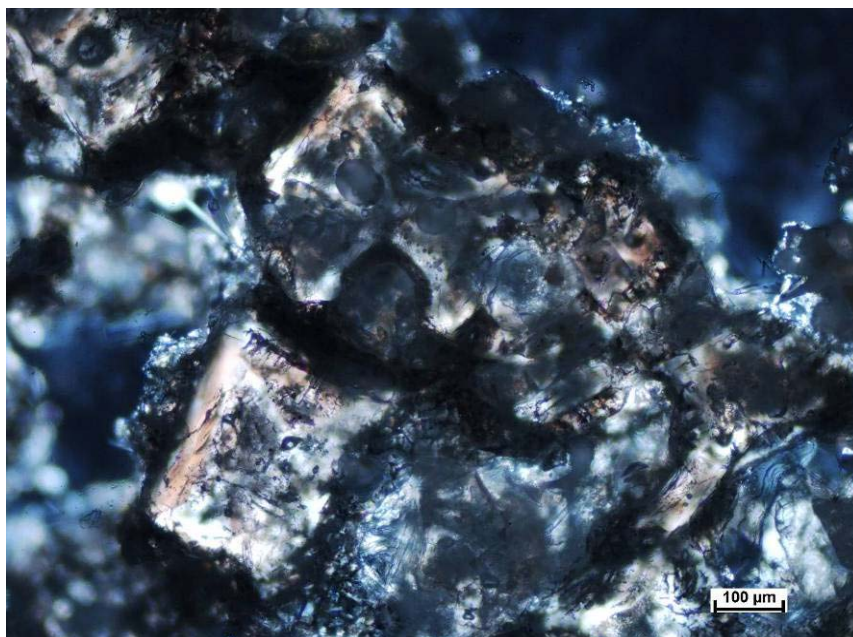
19. ábra. Ismeretlen tűk (világos üregekben szürke csíkok) képe egy nikolos felvételen az S1 mintában.



20. ábra. Ismeretlen tűk képe keresztezett nikolokkal (S1 minta). A képen látható, hogy a tűk jól elkülönülnek a többi fázistól, illetve az azt körülvevő ragasztótól.

A közetüveg eltérő színének okát az összetétel elemzésével kerestük tovább SEM használatával. A kristálytűk a tárgyasztal keresztezett nikolok esetén történő elforgatásakor egyszerre oltottak ki azonos színnel, ezek összetételét szintén SEM technikával határoztuk meg.

A salakban az egyes szemcsék (elsősorban a nagyobb kvarcok) belsejében – hasonlóan a „mackó” mintákhoz - fluidumzárványokat találtunk (21. ábra).



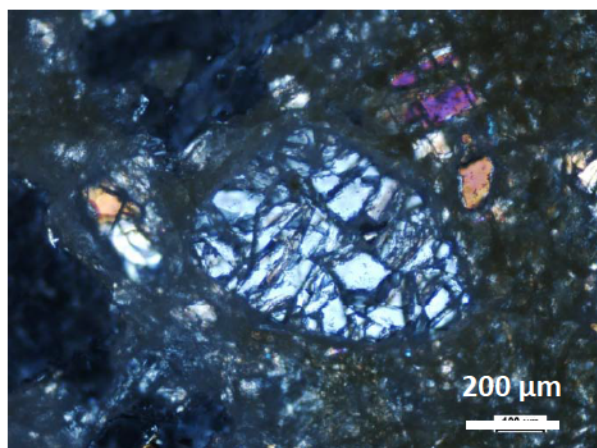
21. ábra. Szögletes alakú ásványfázis a salakban. Körülötte amorf kőzetüveg, és apróbb szemű ásványok, benne fluidumzárványok.

A mintában talált szögletes alakú, feltételezhetően kvarc szemcsék mellett a kvarc más formában is jelen volt, és – a lerakódáshoz hasonlóan - a mikroszkópos tanulmányozás alapján a kőzetüveg is szilikátos összetételűnek látszott.

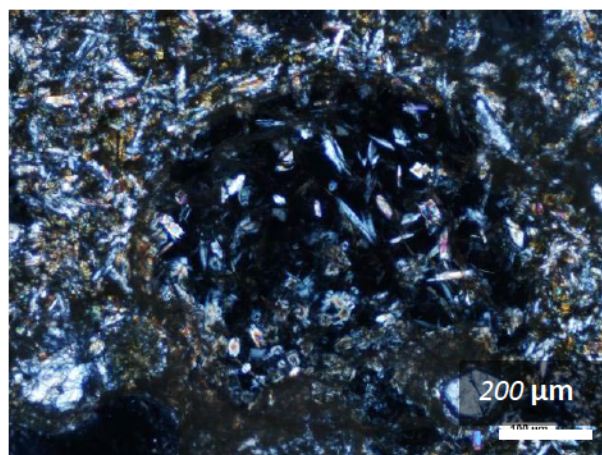
„Mackó” minták (M1-M3) vizsgálata

A polarizációs mikroszkópi vizsgálatnál a „mackó” minták megfigyelésekor a legfontosabb cél a szöveti kép meghatározása (23. ábra) volt.

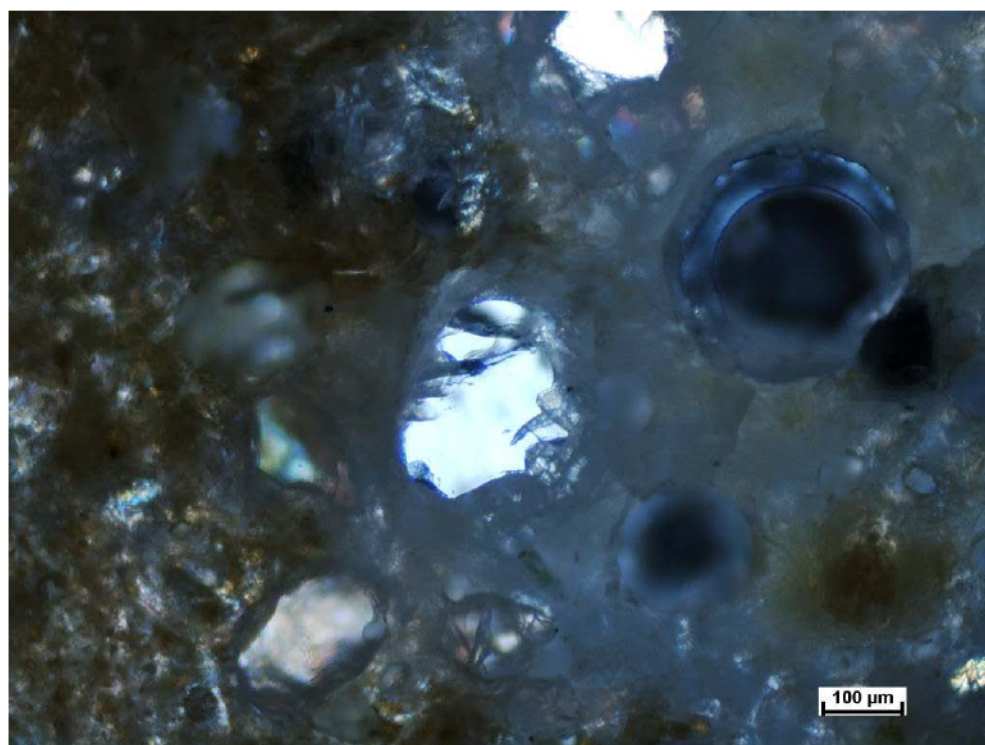
A mikroszkópi képek alapján megállapítható, hogy a minták jelentős mennyiségben tartalmazzák mind a kristályos anyagot, mind a kőzetüveget. Az ásványok közül a polarizációs mikroszkóp segítségével elsősorban kvarcot (21. ábra), ritkábban földpátokat tudtunk azonosítani. A kvarcok igen sokféle alakot mutattak: találtunk lekerekített, de anyagában ép szemcséket (24. ábra), és töredezett, degradált szemcséket (22. ábra) egyaránt. A kőzetüveg színe áteső fényben mintán belül is eltérő, barnássárgás színű. A csiszolatban több ponton is találtunk ismeretlen összetételű, fémes fázisokat, amelyek feltehetően szulfidok.



22. ábra. Fluidumzárványok az M1 minta egy töredezett kvarc szemcséjében. Az egyes szemcsékben jól megőrződött fluidum zárványok a szemcsék „eredetiségét” jelzik.



23. ábra. Az M1 minta kis nagyítású szöveti képe. Látható, hogy a szemcsék nem irányítottak, a lerakódás véletlenszerűen történt és, hogy a kőzetüveg egyenletesen tölti ki a szemcsék közti teret.



24. ábra. Lekerekített kvarc szemcse az M3 mintában. Körülötte barnás színű üveg látható.

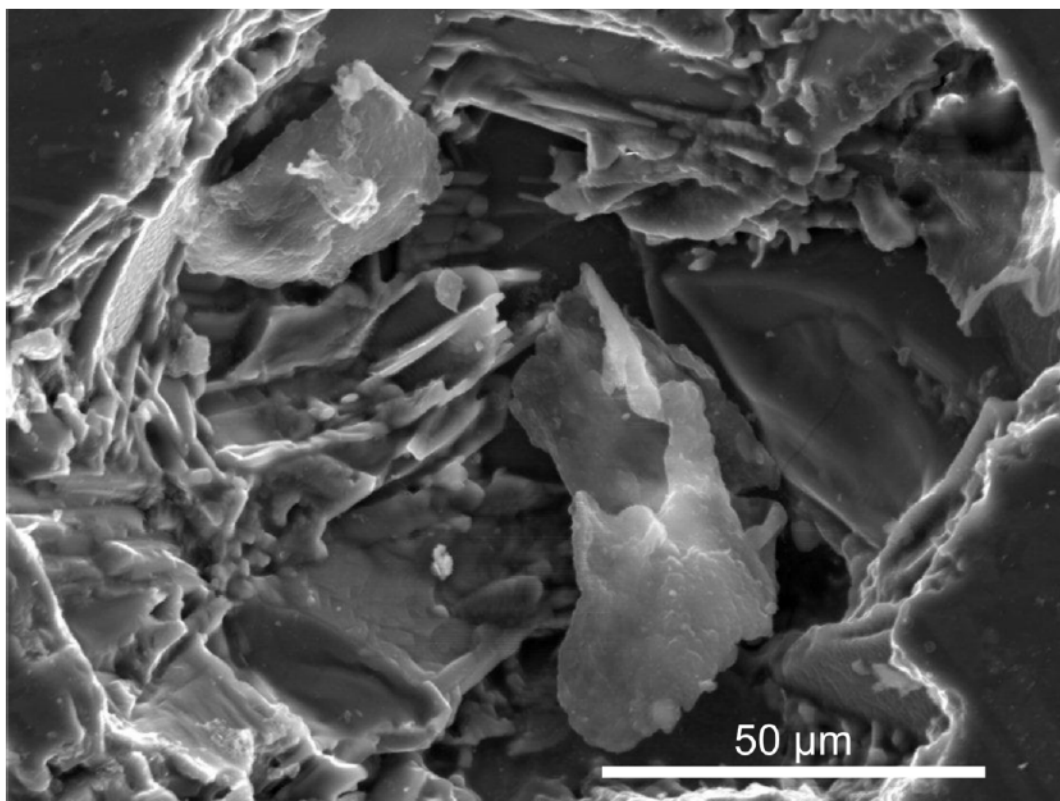
Pásztázó elektronmikroszkóp (SEM)

A korábban leírt, polarizációs mikroszkóp segítségével nyert eredmények (pl. szöveti kép) kiegészítése, pontosítása (pl. összetétel) céljából SEM méréseket végeztünk.

„Mackó”

A kemencében lerakódott anyag vizsgálatakor elsődleges fontosságú volt az egyes fázisok elkülönítése, illetve összetételük meghatározása, hogy következtethessünk azok eredetére, illetve egymáshoz való viszonyára.

A pásztázó elektronmikroszkópos vizsgálat során a csiszolat egyik mélyedéséről készítettünk szekunder elektronok segítségével előállított képet, ahol jól láthatóak a tetragonális prizma alakú kristályok (25. ábra). Ezeket a hossz tengelyük mentén megnyúlt, üreges kristályokat vázkristálynak nevezzük, megjelenésük hirtelen lehűlés során kristályosodó anyagokra jellemző. A vázkristályok előfordulása minden vizsgált „mackó” minta esetében gyakori (29. ábra).



25. ábra. Üreges vázkristályok kiválása a mackó polírozott felszínének egyik üregében.

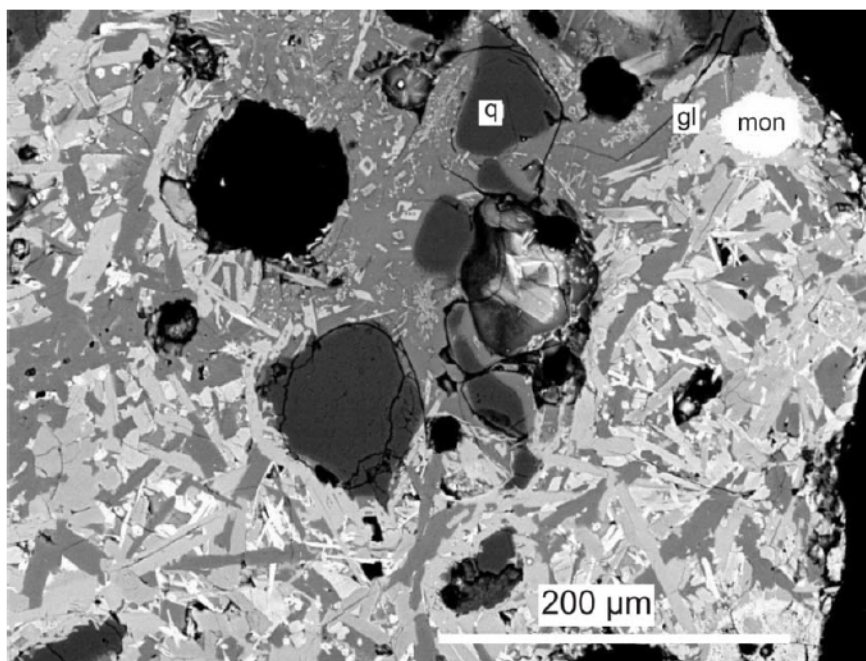
A további pásztázó elektronmikroszkópos vizsgálat során a csiszolatokról visszaszórt elektron módban készítettünk képeket, mivel ezeken a felvételeken a különböző összetételű fázisok jól

elkülöníthetők. A 27. ábrán látható egy, a „mackó” mintákra általánosan jellemző szöveti kép. A hosszúkás vázkristályokból nagyobb méretű kvarc (kb. 100 μm) szemcsék minden mintában előfordulnak (27. ábra).

A legvilágosabb szemcséről készített EDS spektrum (30. ábra) eredménye szerint az M1 minta tartalmaz egy monacit (CePO_4) szemcsét (28. és 27. ábra). Az alábbiakban ezt a monacit szemcsét mutatjuk be. Az EDS spektrum szerint a monacit tartalmaz kis mennyiségű uránt (2 m/m%), és tóriumot (5 m/m%), amelyek a Ce-ot helyettesítő radioaktív elemek. A Ce-ot helyettesíti még nagyobb mennyiségű (21 m/m%) La is (26. ábra), amelyeket szintén kimutattunk a mintából.

monacit	
<i>Komponens</i>	<i>m/m%</i>
P_2O_5	29
CaO	1
La_2O_3	21
Ce_2O_3	42
U_2O_3	2
Th_2O_3	5
Összesen:	100.00

26.ábra. A monacit szemcse félmennyiségi oxidos összetétele.



27. ábra. *A mackó egy jellemző területének visszaszórt elektronok segítségével előállított szöveti képe az M1 mintáról, amelyen jól látható a kvarc (q), monacit (mon) szemcse a kőzetüvegben (gl).*

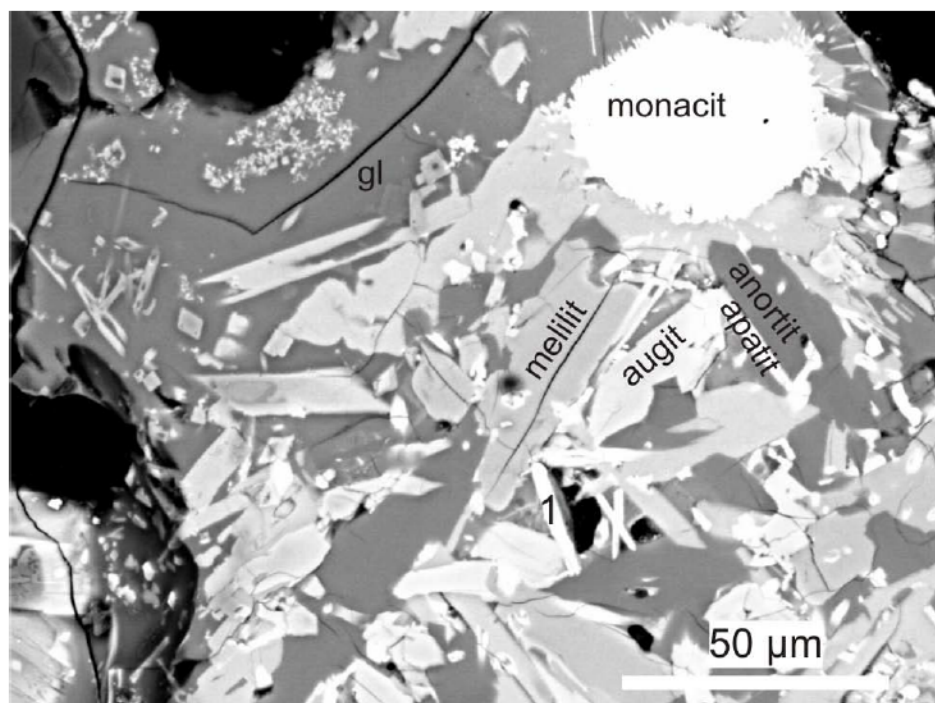
A monacit szemcse környezetéről az ásványok jobb azonosíthatósága végett egy nagyobb nagyítású képet készítettünk (29. ábra), ahol a mintát alkotó egyes fázisok kérdéses pontjairól további EDS spektrumokat vettünk fel (30 ábra). Ezen eredmények alapján tapasztaltuk meg a mintában előforduló ásványok sokszínűségét.

A nagyobb (50 μm nagyságú) urántartalmú monacit szemcse környezetében előfordul egy, a piroxének csoportjába tartozó ásványszemcse is, amelynek az összetétele az augitéhoz áll a legközelebb (28. ábra).

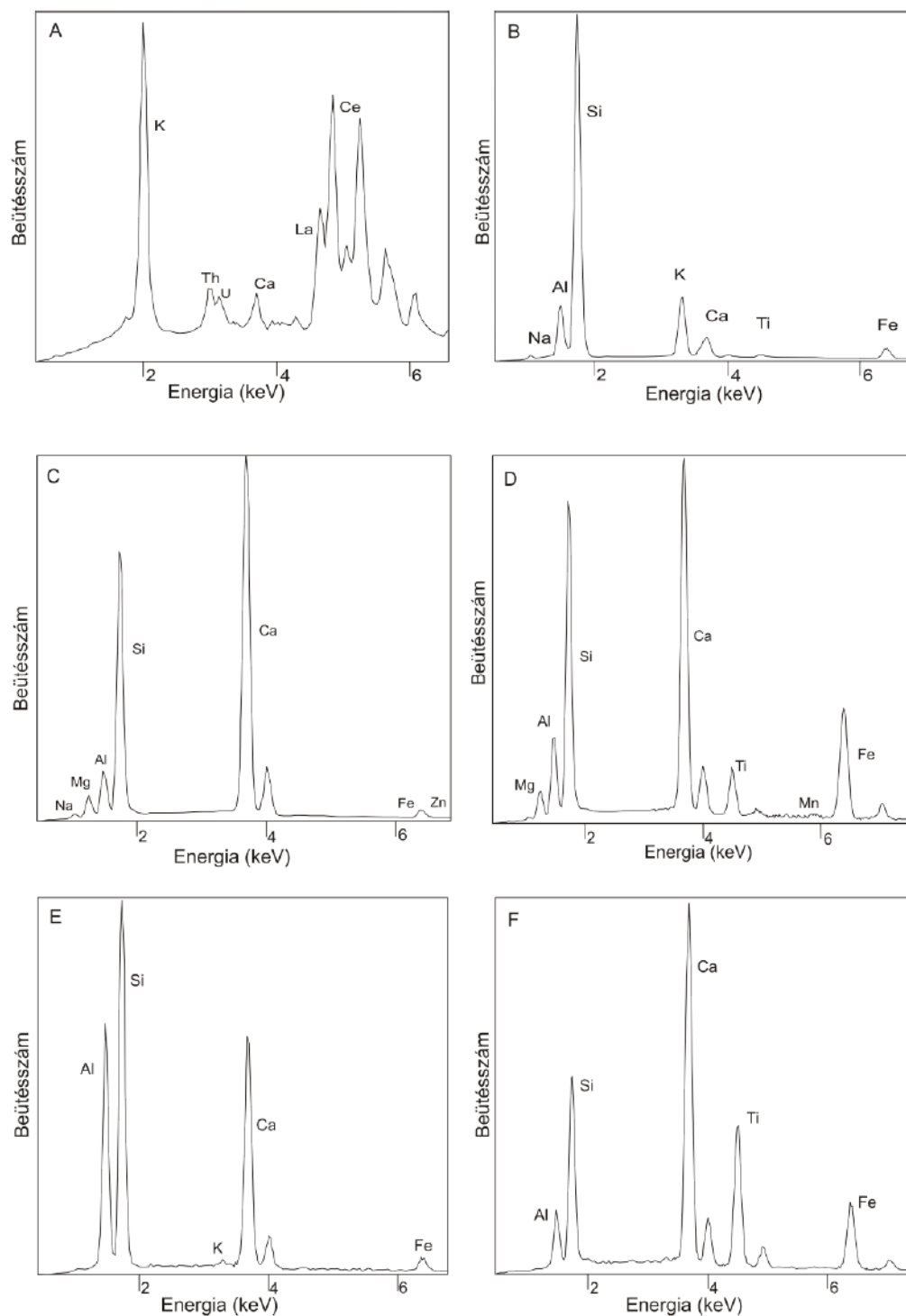
Emellett az M1 mintában egy Na-Mg-Al-Ca-Fe szilikát is előfordul, amelyet melilitként azonosítottunk. A minta tartalmaz még apatitot és anortitot is. A 30. ábra F spektruma alapján az 1-es számmal jelölt fázis a www.mindat.org adatbázis alapján lehet schlormit, azonban az EDS spektrum alapján számolt összetétel ezt nem támasztja alá.

augit	
Komponens	m/m%
Al ₂ O ₃	10.5
SiO ₂	33.2
FeO	17.5
MgO	6.2
CaO	27.5
TiO ₂	5.1
Összesen	100.00

28.ábra Az augit félmennyiségi szemcse oxidos összetétele.

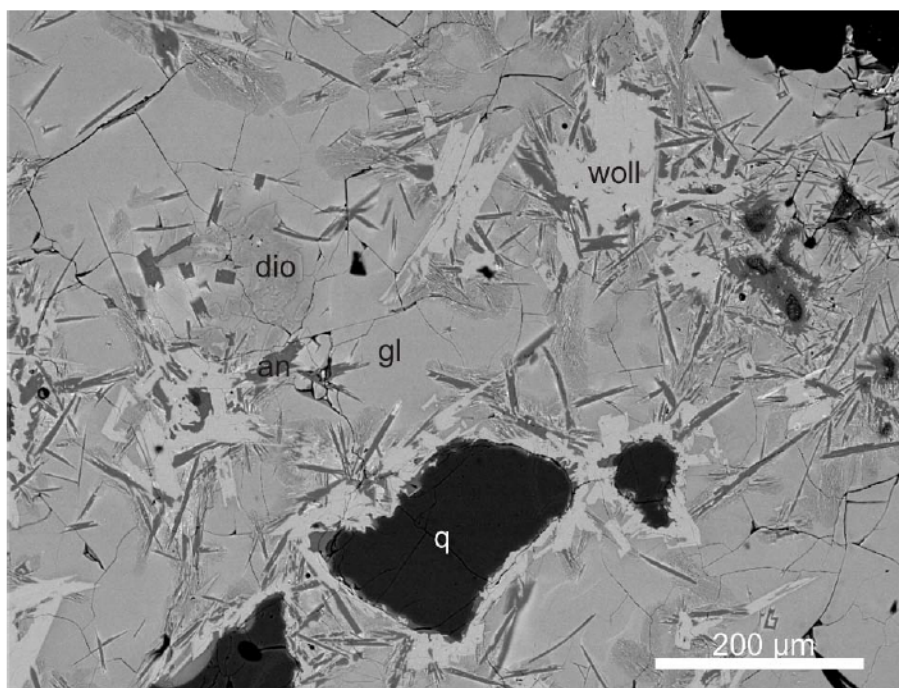


29.ábra Az M1 minta fenti területének nagyobb nagyítású képe, az ásványok könnyebb azonosíthatósága végett. A közetüvegben (gl) melilit, augit, apatit, anortit és monacit ásványok láthatók. Az 1-es számmal jelölt fázis ismeretlen.

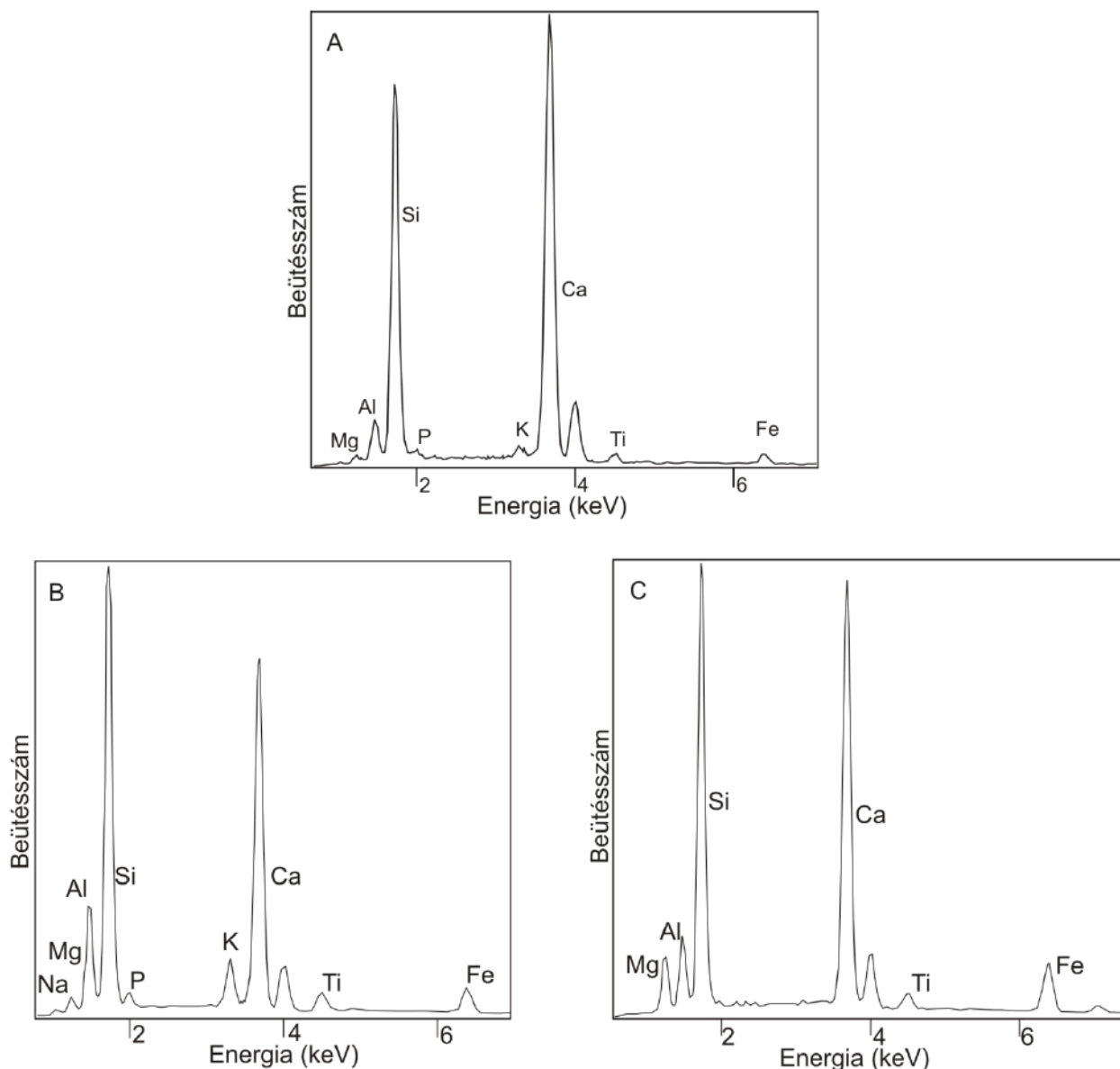


30.ábra A vizsgált fázisok EDS spektrumai. *A: monacit; B: közvetűveg; C: melilit; D: augit; E: anortit; F: 1-es számmal jelölt ismeretlen fázis.*

A „mackó” egy másik jellegzetes területét vizsgálva az M1 mintáról készült alábbi képen (30. ábra) is jól láthatók az egyes elkülönülő fázisok. A közetüvegben vázkristályként fejlődtek ki további szilikátok, mint például az anortit és wollastonit. Az anortit (an) nagy Ca-tartalmú aluminoszilikát, amelynek EDS spektrumát a 30. ábra tartalmazza. A kvarc (q) szemcséket Ca-szilikát, wollastonit (woll), határolja, ami ezen ásványok keletkezésének egymáshoz viszonyított relatív korára utal (31. ábra). A wollastonit EDS spektrumát az alsó 32. ábra mutatja. A 31. ábrán látható terület is tartalmaz piroxént, amelynek EDS spektruma szintén a 32. ábrán látható, ez alapján az ásványt diopszidként azonosítottuk, amely az XRD vizsgálatoknak is megfelel (16. ábra). A 32. ábrán látható spektrumok alapján kijelenthető, hogy a wollastonit-hoz és a diopszidhoz képest a közetüvegben magasabb a Na és a K tartalom. A P jelenlétét a wollastonit spektrumában a közetüveg zavaró hatásának tulajdonítjuk.

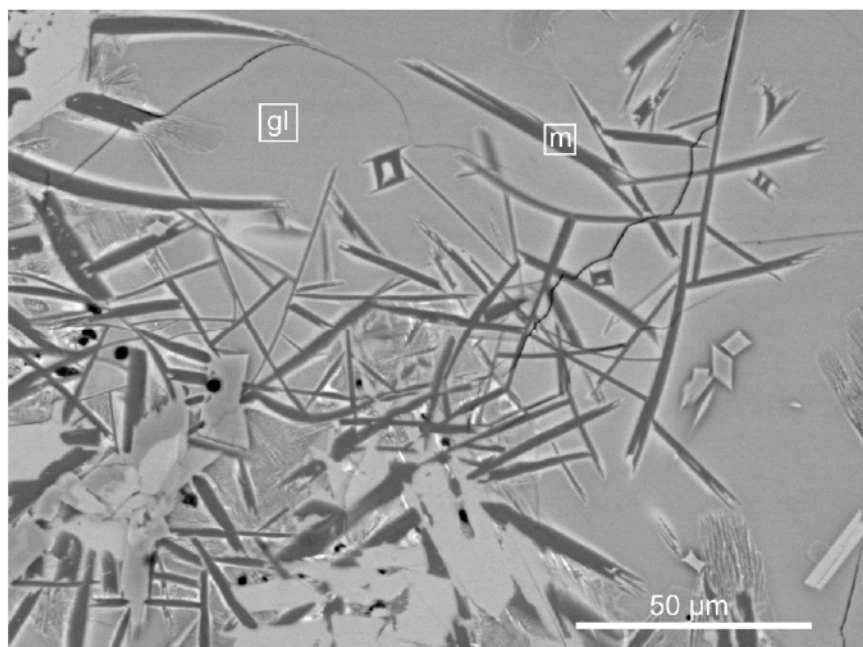


31. ábra. A „mackó” visszaszórt elektronok segítségével előállított képe. A benne található ásványok a következők: wollastonit (woll); kvarc (q); diopszid (dio); anortit (an); közetüveg (gl).

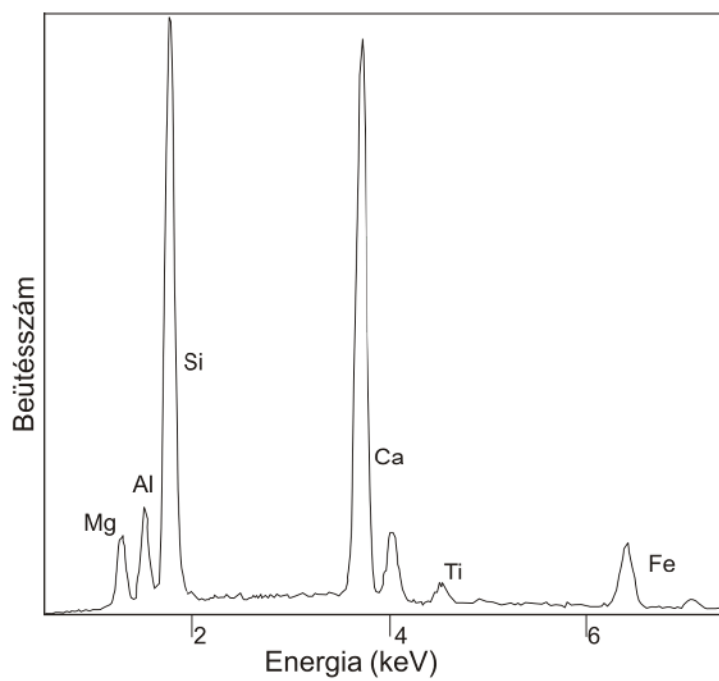


32. ábra. A) wollastonit (woll); B) kőzetüveg (gl) C) diopszid spektruma.

Mint azt a korábbiakban is láthattuk, kemence falára rakódó, megszilárdult anyag egyik meghatározó komponense a melilit. A minták további elektronmikroszkópos tanulmányozása során további, megnyúlt melilit vázkristályokat találtunk, amelyekről részletesebb képet a 33. ábra mutat. A melilit morfológiájának, illetve a szemcsék orientációjának megfelelően a vázkristályok keresztmetszetei is jól láthatók. A melilit pontosabb összetételét a 34. ábra EDS spektruma mutatja.

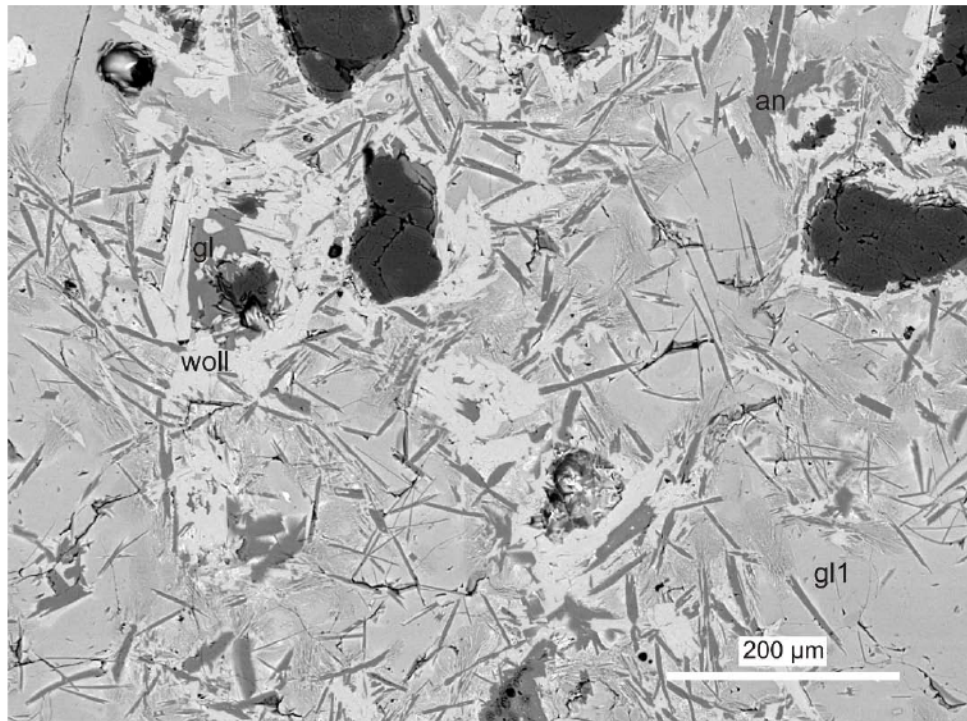


33. ábra. Melilit (*m*) vázkristályok visszaszórt elektronok segítségével előállított képe.

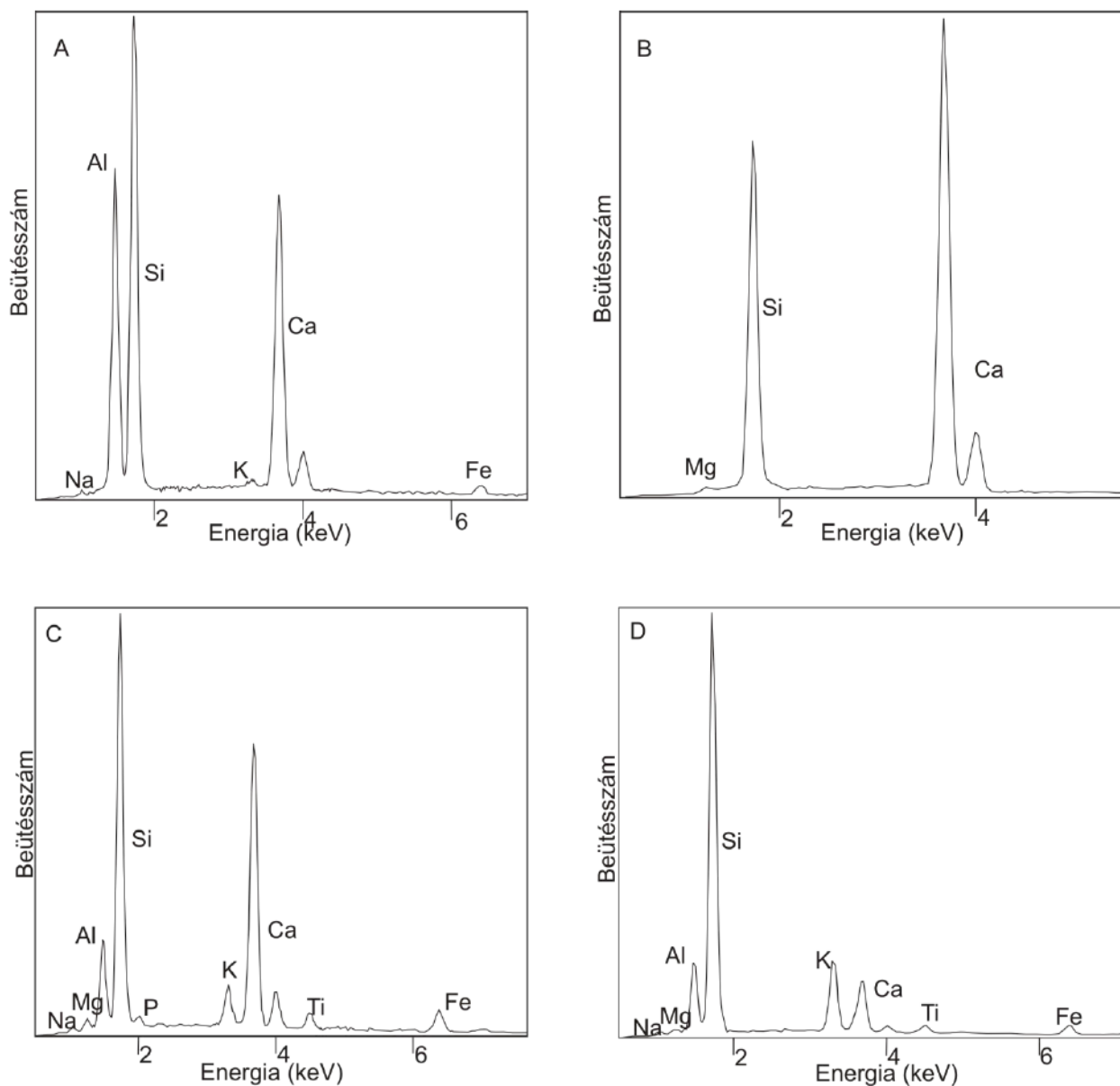


34. ábra. A melilit EDS spektruma.

A „mackó” további elektronmikroszkópos vizsgálatai során a 35. ábrán látható az M2 minta vékonycsiszolatáról is készült felvétel, amelyen jól láthatóak az eltérő összetételű ásványok és üvegfázisok. Hasonlóan az M1 mintához (27. és 31. ábra), ebben is találhatók nagyobb szemcseméretű (150-200 μm) kvarc kristályok, amelyeket itt is wollastonit (woll) határol körül. Az M1 mintában található különböző összetételű üveges fázisok (gl, gl1) EDS spektrumait a 36. ábrán mutatjuk be, amely szerint a „gl”-el jelölt kőzetüveg Ca-tartalma magasabb a másik, „gl1”-el jelölt kőzetüveghez képest.



35. ábra. Az M2 minta szöveti képe a benne található jellemző ásványokkal: anortit (an); wollastonit (woll); kőzetüveg (gl, gl1).

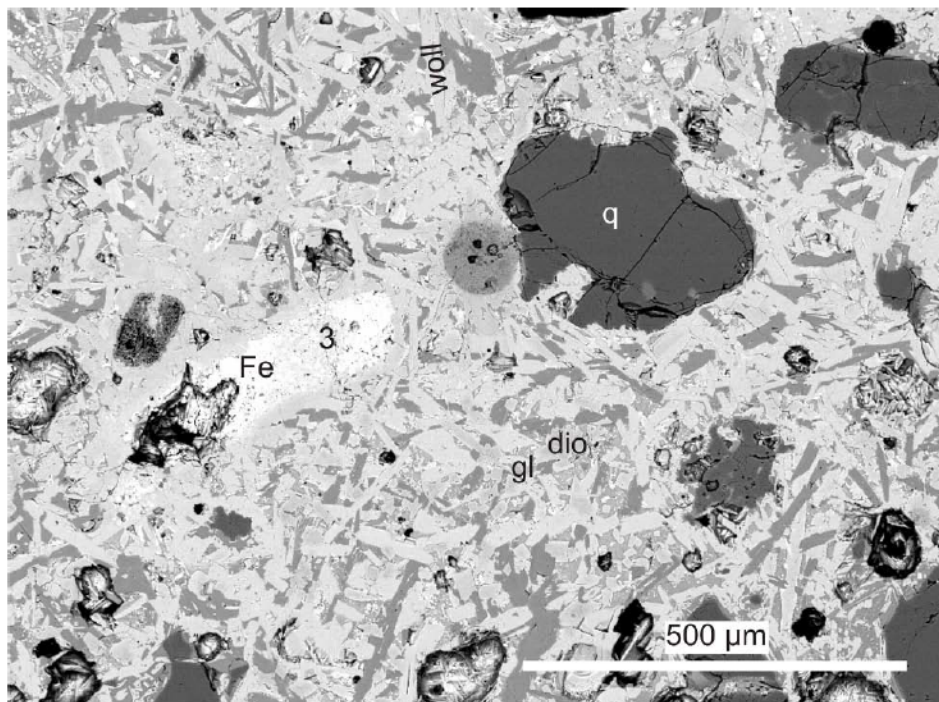


36. ábra. Spektrumok: A) anortit; B) wollastonit; C) gl D) gl2.

Az M2 mintát alkotó fázisok kémiai összetételének meghatározása és a fázisok elkülönítésének érdekében visszaszórt elektron üzemmódban is megfigyeltük a mintát (37. ábra). Az egyes fázisok részletesebb összetételét a 39. ábra EDS spektrumai alapján határoztuk meg. A kép jellegzetessége a nagy (30 m/m%-nál nagyobb) Fe-tartalmú oxidált fázis, amely hasonló összetételű a közvetlenül mellette elhelyezkedő 3-as számmal jelölt kisebb (28,3 m/m%) Fe-tartalmú ismeretlen fázissal (38. ábra).

A 3-assal jelölt ásvány	
Komponens	m/m%
Al ₂ O ₃	2.0
SiO ₂	24.8
FeO	28.3
CaO	36.8
TiO ₂	8.1
Összesen:	100.00

37. ábra. A 3-assal jelölt ásvány félmennyiségi oxidos összetételének adatai, ahol a komponensek mennyiségét tömegszázalékban (m/m%) adtuk meg.

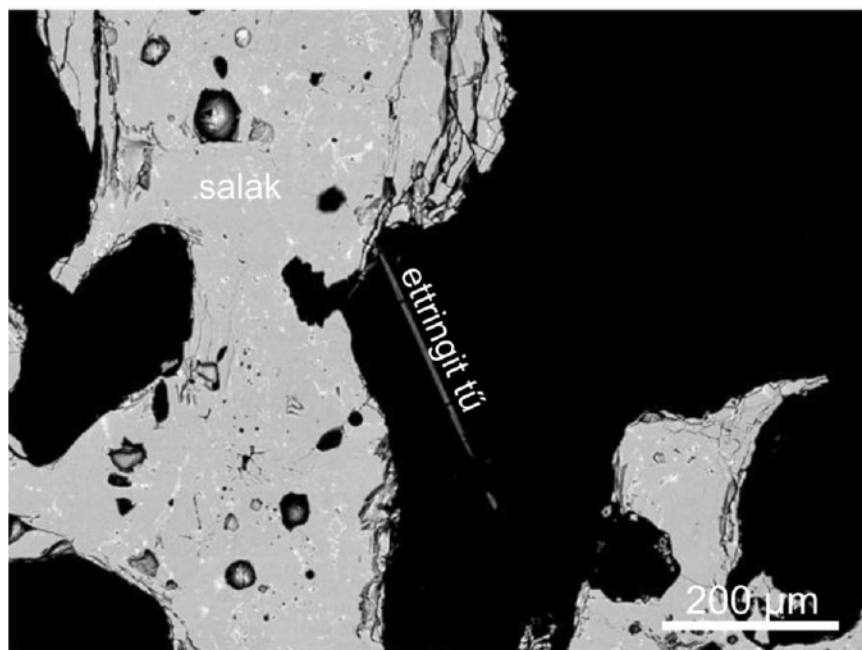


38. ábra. Az M2 minta szöveti képe, a jellemző ásványfázisokkal. Az ásványok jelölései: wollastonit (woll); diopszid (dio); kvarc (q); magas Fe- tartalmú oxid (Fe); kőzetüveg (gl); ismeretlen fázis (3).

39. ábra. A) kőzetüveg; B) 3. számú ismeretlen ávány; C) diopszid; D) wollastonit.

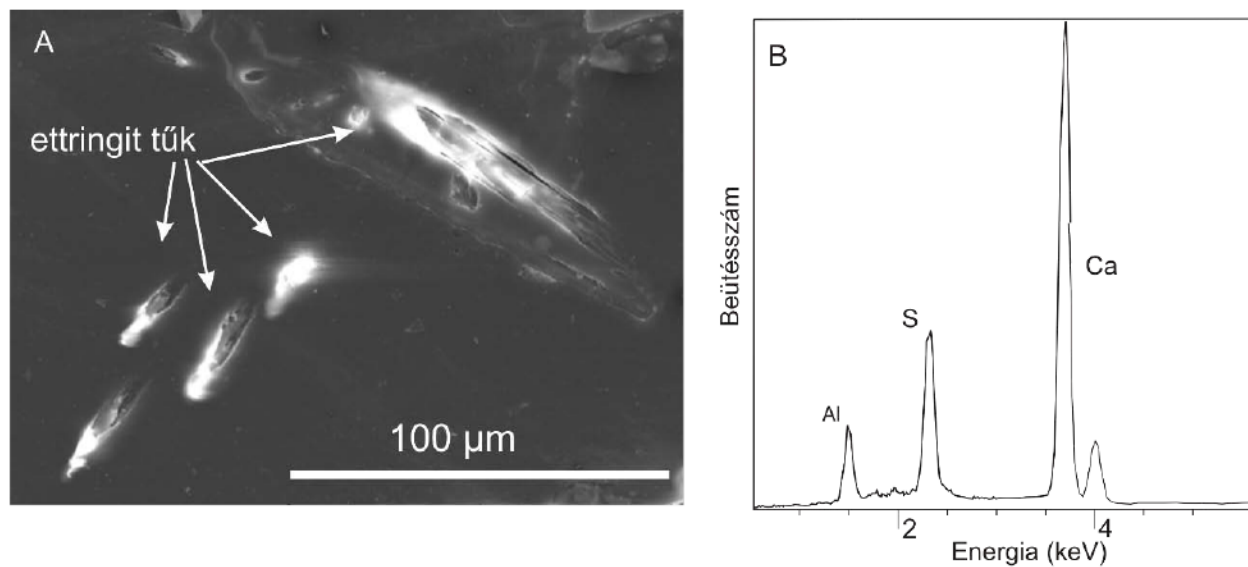
Salak

A salak vizsgálatok fő célunk volt a már a kezdetektől ismert, üregekben található, tűs kiválású kristály összetételének meghatározása. Ennek érdekében elsőként visszaszórt elektronképen figyeltük meg a salakból készült csiszolatot (40. ábra), majd EDS spektrumot (41/B. ábra) vettünk fel róla és ez alapján ettringitként azonosítottuk ezt a fázist.



40. ábra. Az ettringit elektronmikroszkópi képe $[(CaO)_6(Al_2O_3)(SO_3)_3 \times 32 H_2O]$ tűk képe az S1 salakban. A fekete mező a pórusokat kitöltő, szervesanyag tartalú (alacsony átlagos tömegszámú) ragasztó.

Az ettringit tűk részletesebb megismerése céljából másodlagos elektron üzemmódban is készítettünk fényképet (41/A. ábra), azonban a tűk térbeli alakjának meghatározására nem volt alkalmas.



41. ábra. A) Az ettringit tűk képe a szekunder elektronok segítségével előállított képen. A fotón jól látható, hogy a ragasztóból kiemelkedő tűk végén érvényesül a csúcs-hatás, így itt több elektron léphet ki, ezért fényesebbnek látjuk. B) Az ettringit EDS spektruma.

Diszkusszió

A gyűjtött minták vizsgálatakor számos várt, és több nem várt eredményt kaptunk, amelyek részletes értelmezését ebben a fejezetben ismertetjük. Fontos elkülöníteni a salakból, illetve a „mackó” lerakódásból származó minták eredményeit, mert – bár számos ponton hasonló képet mutatnak - döntő eltérések bizonyítják azt, hogy más forrásból származnak.

A mintavételezés véletlenszerű volt, hiszen a kemencetisztítás után az eredeti lerakódási helytől távol szedtük fel azt a néhány darabot, amelyeken a vizsgálatokat elvégeztük. Az égetett hulladék összetételbeli ingadozásainak megfelelően azt vártuk, hogy a mintákban teljesen különböző komponenseket találunk majd. Az eredmények azonban azt mutatják, hogy a „mackó” minták közel homogének, így a mintavétel – szemben a kezdeti munkahipotézissel - reprezentatívnak tekinthető az adott helyszínre és időpontra.

A „mackó” minták közti hasonlóságokat - elsősorban a polarizációs mikroszkópban jól látható hasonló szöveti képet - a közel azonos keletkezési körülmények (nagy hőmérsékleten összeolvadt, és dermedt üveggel összetapadt ásvány szemcsék) magyarázzák (21. és 24. ábra). A salak esetében az összetételbeli különbség egyik forrása az, hogy a salakot (ld. az RHM működése) a kemencéből való kikerülése után vízfürdővel hűtik le. Ez egy igen lényeges különbség, hiszen a víz hozzáadódik a rendszerhez, ezért olyan másodlagos folyamatok zajlanak le, amelyek eredményeit (pl. ettringit) vizsgálataink legelején, binokuláris mikroszkóppal azonosítani tudtuk (17. ábra).

Munkánk egyik fő talánya éppen a salakban található tük eredete, összetétele, szerkezete, és kialakulása volt. Az ettringitként azonosított fázis általában Portland cementekben fordul elő, ahol Ca-aluminát, és Ca-szulfát reakciója képpen keletkezik, víz jelenlétében. Mint korábban láttuk, itt is minden szükséges komponens jelen van a képződéséhez (Laczkó László úr szíves szóbeli közlése (2010) alapján).

Az ettringit polarizációs mikroszkópi megfigyelése során láttuk, hogy az egyes kristályok keresztezett nikolok alatt forgatva a tárgyasztalt egyszerre és azonos színnel oltanak ki (20. ábra). Ebből arra következtettünk, hogy közel egy időben, azonos irányítottsággal, és nagyon

hasonló összetételű anyagból keletkeztek. Ez pedig bizonyítja, hogy az ettringit a salak megszilárdulása után keletkezett, és alátámasztja azt az előző bekezdésben vázolt elképzelést, hogy a víz hozzáadódása tette lehetővé a folyamatot.

A „mackó” nevű lerakódásból készült vékonycsiszolatok részletes mikroszkópos vizsgálata alapján egyértelművé vált, hogy a lerakódás során – hasonlóan a salakhoz - az olvadék fázis és szilárd szemcsék vegyesen rakódtak le, így keveredtek egymással (22-24. ábrák). A lehűlés során ez tette lehetővé a korábban ismertetett igen szilárd, ellenálló halmaztulajdonságú anyag kialakulását. Ez pontosan megfelel a Tsukada és munkatársai (2003) által leírtaknak: az ő tapasztalataik szerint a szilárd szemcséket az üveg fázis hídként köti össze. Ezt a benyomást a binokuláris mikroszkópos vizsgálatok is erősítik (17. és 18. ábra), hiszen ott – a műszer jellege miatt - jobban érzékelhető a mintát alkotó egységek egymáshoz viszonyított térbeli helyzete.

A kezdetektől fogva a mintában főleg olyan elemeket vártunk, amelyek oxidálódva nem tudnak könnyen eltávozni sem a pernyével, sem a salakkal, illetve amelyek nem tudnak tovább oxidálódni. Ennek oka, hogy az égetőműben jelen levő nagy hőmérsékleten és oxidatív körülmények között a hulladék nagy része (pl. műanyagok, szeves anyagok, papír) átalakul, így dúsulhatnak a hétköznapi életben kevésbé szokványos elemek. Az eredmények jórészt igazolták ezt a kezdeti feltevést hiszen nem vagy alig találtunk redukált komponenseket. Redukált komponensként a polarizációs mikroszkóppal nyomokban látott szulfidokat említjük. Látható, hogy a vizsgált anyag jelentős hányada SiO_2 (4., 15., és 30. ábra). Az, hogy ez milyen formában (kristályos kvarc, amorf üveg) van jelen, a binokuláris mikroszkópi képek (22. és 23. ábra), és az XRD eredmények (15. ábra) alapján volt megállapítható. A második leggyakoribb elem a Ca (4. ábra), ennek forrásai feltehetőleg kerámiaipari eredetűek (építési törmelék), illetve biogének lehetnek. A Mg-tartalom feltételezéseink szerint a Ca-mal együtt mozog geokémiai tulajdonságai miatt, így forrásai is hasonlóak lehettek. A S-tartalom valószínűleg szintén szerves és szintén építési (gipsz) eredetű. A gipszet az M1 és M2 mintákban XRD elemzés ásványosan is kimutatta (14. ábra). A mintában található vas mennyisége - bár a mackóban is meghatározó - jelentősebb a salakban, hiszen a beérkező hulladékból visszamaradó vas nagy része oda jut, ahol ipari elektromágnessel leválasztják. Ennek forrásai igen szerteágazók lehetnek, szinte minden ipari ágazat felhasznál valamilyen formában vasat.

A minták Ce, és La (30. ábra) tartalma teljes egészében a monacitból származik (28. ábra). A monacit kis mennyiségben igen gyakori ásvány, így megjelenéséből nem tudunk messzebb menő következtetéseket levonni a forrására vonatkozóan. Ezzel szemben a többi ritkaföldfém (pl. Nd) forrása lehet az elektronikai hulladék.

A közetüveg Na-ban és K-ban gazdagabb az azt körülvevő ásványokhoz (wollastonit és diopszid) képest (31/A,C. ábra). Ennek oka az lehet, hogy a kemencében uralkodó nagy hőmérsékleten képződő olvadékból, annak eutektikus tulajdonságai miatt az ásványok kiválásával dúsulhattak ezek az elemek. A Na nagy része a közetüvegben feltehetően az üveggyártási technológiák során az üvegbe adagolt Na-tartalmú vegyületekből származik, amelyeket azért adnak a kvarchomokhoz, hogy csökkentsék annak olvadáspontját, így lehetővé téve a kisebb hőmérsékletű megmunkálást. Ez az oka egyben annak is, hogy a kvarc szemcsék nem olvadtak meg, viszont az üveghulladék igen, így a kvarc ásványos, míg az üveg olvadék fázisba kerül az égetés hőmérsékletén.

A Ca gazdag közetüveg, és a benne található kvarc szemcsék az égéstér nagy hőmérsékletének hatására feltételezhetően kölcsönhatásba léptek (31. és 35. ábra). Erre utal, hogy a kvarc szemcsék és az olvadék fázis határán a „mackó” képződése során létrejött a wollastonit (CaSi_2O_3), amely a természetben egy kontakt metamorf keletkezésű ásvány.

Szintén érdekes lehet a „mackó” összetételének mintegy hatodát kitevő háromértékű fém-oxidok csoportja (4. ábra). Úgy gondoljuk, hogy ez a rész döntő mértékben az Al-ot jelenti, hiszen az ide sorolható elemek közül ennek a használata a legszélesebb körben elterjedt (fólia, dobozok), és szelektív visszagyűjtése – hasonlóan a legtöbb háztartási hulladékfajtához - még csak igen kis részben megoldott a alakosság körében Magyarországon, 2010-ben (1/A. ábra).

Azonban az egyes elemek nem kizárólag egy-egy fázisban jelenhettek meg (kivéve pl. Ce-ot, és La-t, amelyeket szinte kizárólag a monacitban találtunk) hanem több, akár teljesen más forrásból származó, és/vagy más szerkezetű anyag is tartalmazhatja. Erre jó példa a Si, amely az üvegben és a kristályos fázisok közül többben is egyaránt jelen van. Ha csak az SiO_2 szempontjából vizsgáljuk, akkor a közetüveg SiO_2 -tartalmának eredete egyértelműen a háztartásokban kidobott üveg tartalmú hulladék lehet. A kvarc szemcsék forrása viszont bizonyára valamely természetes

eredetű anyag (építkezési törmelék, homok, virágföld, összesöpört por, stb.), erre utalnak a bennük sértetlenül megőrzött fluidumzárványok is.

A polarizációs mikroszkópban érdekes fejlemény volt a binokuláris mikroszkópos (17. és 16. ábra), illetve a szabad szemmel történő megfigyeléshez képest (5-12. ábrák), hogy a korábban egyneműen világosabb, illetve sötétebb árnyalatú darabokon a csiszolatok megfigyelése révén láthattuk, hogy a színezettséget szinte kizárólag az üveg fázis eltérő színe adja (21. ábra), az ásványok döntő többsége azonos színű volt. A közetüveg áteső fényben barnás-sárgás színét feltehetően a benne levő vas okozta, amelynek jelenléte bizonyítható volt az SEM vizsgálatok segítségével (30. ábra).

Összefoglalás

A TDK keretében elvégzett részletes és sikeres anyagvizsgálat alapján az RHM kemencéjéből gyűjtött mintákról több módszerrel nyertünk sok értékes információt. A téma feldolgozása jó eséllyel lehet alapja olyan további kutatómunkának, amely a XXI. században egyre terjedő hulladékégetési technológiák környezetvédelmi és ipari szempontból fontos folyamatainak megértésére irányul.

A most megkezdett munka folytatásaként az üveg fázisba zárt fluidumzárványok vizsgálata jelenthet továbblépési pontot. Ezek összetétele közvetlen információt adhat az égetéskor jellemző gáz-összetételre; fizikai vizsgálatokkal (hűtés-fűtés) pedig a megszilárduláskori hőmérsékletre (vagyis az égéstér adott pontjának adott időben jellemző hőmérséklete) adhatunk becslést. Emellett törekedni kell a szélesebb körű mintavételre (térben is időben egyaránt), hogy egymással összevethető adatsorokat, tapasztalatokat nyerhessünk.

Mindezek az eredmények (amelyeknek alapozó részei az ebben a dolgozatban ismertetett mérések) a hulladékégetés módszerének, és kémiai folyamatainak megértésén keresztül hozzájárulhatnak a hulladékkezelés jövőjének környezetkímélőbbé tételéhez.

Köszönetnyilvánítás

Szeretnénk köszönetünket kifejezni mindazoknak, akik hozzájárultak ahhoz, hogy ez a dolgozat elkészüljön: mindenek előtt témavezetőnknek, **Szabó Csabának** (PhD) a kitartó konzultációkért, és konzulensünknek, **Völgyesi Péternek** a dolgozat összeállításához adott gyors és szakszerű tanácsaiért. Köszönet illeti **Bendő Zsoltot** a SEM mérések levezetéséért, **Csorba Ottót** az XRF mérések elvégzéséért, és a kiértékelésben nyújtott útmutatásaiért. Köszönjük **Szabó Ábelnek** a vékonycsiszolatok kapcsán nyújtott pótolhatatlan segítségét, **Sőregi Ildikónak** a hulladékégető működésével, és a mackó összetételével kapcsolatos tájékoztatását, **Hamow Kamiránnak** az XRD mérések megszervezését, és a kiértékelésben nyújtott segítségét, valamint **Sági Gyurinak** az XRF mérések kiértékelését.

Kiemelt köszönet jár továbbá az **LRG** minden tagjának a munkához elengedhetetlen légkör biztosításáért.

Irodalomjegyzék

Sőregi Ildikó szíves e-mailes közlése

Khell Róza (2010): Szemétből energia? A földgömb (online folyóirat) 2010.szeptember 29.

2000. évi XLIII. törvény a hulladékgazdálkodásról.

Karvay Enikő (2009-10): A hulladékok kezelése és ártalmatlanítása. Dolgozat a Budapesti Műszaki Főiskola Rejtő Sándor Könnyűipari és Környezetmérnöki Karán.

M. Tsukada, H. Yamada, H. Kamiya, Analysis of biomass combustion ash behavior at elevated temperatures, Adv. Powder Technol. 14 (2003) 707–717.

Völgyesi Péter (2009): Beltéri radioaktivitás és az építőanyagok szerepének vizsgálata a közép-magyarországi régióban. Diplomadolgozat, ELTE TTK LRG.

<http://www.fkf.hu/>

Laczko László úr szíves e-mailes közlése

Koch Sándor-Sztrókay Kálmán Imre (1967): Ásványtan. Nemzeti Tankönyvkiadó, Budapest